

# **Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten**

Vom Fachbereich  
Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Jacek Kumelan  
aus Świdwin / Polen

Kaiserslautern 2010

D 386



# **Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten**

Vom Fachbereich  
Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jacek Kumelan

aus Świdwin / Polen

Eingereicht am: 27.05.2009  
Mündliche Prüfung am: 20.11.2009

Promotionskommission:

Vorsitzender:

Referenten:

Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart

Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Maurer

Prof. Dr.-Ing. habil. Hans Hasse

Priv. Doz. Dr.-Ing. habil. Álvaro Pérez-Salado Kamps

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2003 bis 2009 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. Dr. Gerd Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern.

Herr Prof. Dr. Maurer hat diese Arbeit stets sehr engagiert betreut und mich bei der Entstehung durch die vielen anregenden fachlichen Diskussionen entscheidend unterstützt. Dafür sei ihm an dieser Stelle herzlich gedankt.

Bei den Herren Prof. Dr. Hans Hasse und Dr. Álvaro Pérez-Salado Kamps bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats und für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herrn Prof. Dr. Hans-Jörg Bart danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Auch möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls danken, die mit ihrer Hilfsbereitschaft diese Arbeit unterstützten und zu einem positiven und produktiven Arbeitsklima beitrugen.

Herrn Dr. Adam Cieřzak möchte ich besonders für die zahlreichen und sehr interessanten Fachgespräche während meines Studiums in Krakau danken. Er trug maßgeblich dazu bei, in mir das Interesse für die Welt der Thermodynamik zu wecken.

Nicht zuletzt möchte ich von ganzem Herzen meiner Frau Marta, meiner Tochter Tola und meinen Eltern danken, die mich stets mit großem Verständnis und Hilfsbereitschaft liebevoll unterstützten und damit entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Gott ...

Kaiserslautern, im November 2009

Jacek Kumelan



Mojej kochanej córeczce Toli





## Abstract

Ionic liquids are salts which are liquid at low temperatures - around room temperature. In the last decade, ionic liquids have changed from laboratory curiosities to substances which are considered for many applications, for example as solvents in chemical synthesis, e.g., hydroformylation, hydration, and oxidation. Therefore, the solubility of gases in ionic liquids is necessary to assess the feasibility of ionic liquids as reaction media in such processes. As predictive thermodynamic methods are not yet sufficiently reliable, experimental work is required. Accurate experimental data on gas solubility in ionic liquids is also a prerequisite for the development and testing of prediction methods. Although the last decade saw a remarkable increase in the quantity of work on gas solubilities in ionic liquids, there is still a huge demand in particular for high-quality data, since a lot of the published data are considered to be less reliable. This can be due to, for example, inappropriate experimental technique or large amounts of often unspecified impurities in the used in the ionic liquids. Such impurities might also result from degradation processes, in particular at elevated temperatures or in contact with reacting substances (e.g. water).

The above reasons, as well as the extensive experimental gas solubility experience of the Professor Maurer group at the University of Kaiserslautern were the rationale for the present investigation. This work concentrates on the experimental determination of the solubility of single gases in pure ionic liquids at temperatures from approximately 20 to 140 °C and pressures from approximately 2 to 100 bar. The experimental work was performed using an apparatus that has been used in several other previous investigations. The apparatus is based on the synthetic gas solubility method. The central part of this equipment is a temperature-controlled, cylindrical, high-pressure view cell with an internal volume of about 30 cm<sup>3</sup>. In the synthetic method, the pressure required to dissolve a precisely known amount of gas in a precisely known amount of solvent at a constant temperature is determined. The amount of gas is determined either gravimetrically or volumetrically by means of an auxiliary equation of state. The amount of solvent is calculated from density data and volume displacement in a calibrated pump at a constant temperature. The solubility pressure is determined via a pressure jump which transforms a homogeneous liquid binary (gas + ionic liquid) mixture into a heterogeneous two-phase (gas-liquid) mixture by desorption (which proved more accurate than absorption). In other words, the solubility pressure is where the 1<sup>st</sup> stable gas bubbles appear upon increasing the volume of the mixture.

Initially, the equipment was adapted to the particular characteristics of the ionic liquids investigated, such as their high viscosity near room temperature compared to, for example, an aqueous solution. Since most ionic liquids of a purity which meets the demands of

thermophysical investigations are expensive chemicals, the ionic liquid sample was recycled for multiple use. Prior to any experiment, the sample was degassed and dried in a specially adapted vacuum device. The purity was monitored by NMR and Karl Fischer titrations for residual water content.

In the present work, the solubility of seven gases, i.e., carbon dioxide, carbon monoxide, hydrogen, methane, oxygen, tetrafluoromethane, and xenon, in four room-temperature ionic liquids was determined between 293 and 413 K, up to a maximum pressure of 10 MPa. The ionic liquids were the three imidazolium-based compounds 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [bmim][PF<sub>6</sub>], 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], and 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide [hmim][Tf<sub>2</sub>N] as well the pyrrolidinium-based 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]. The main criterion for the selection of the ionic liquids was the availability in a sufficient purity. The experimental results were evaluated to determine Henry's constants and the binary interaction parameters of a Gibbs excess energy model that was applied to describe the liquid phase. Furthermore, from the amounts of gas and ionic liquid that were charged to the cell and the constant volume of that high-pressure cell, a so-called volumetric evaluation allowed the determination of some volumetric properties of the (gas+ ionic liquid) binary systems. In particular, the partial molar volume of a well soluble gas in an ionic liquid and the volume change caused by the gas in the ionic liquid ("volume expansion") could be determined.

This experimental method enables measurements of remarkably high-precision for both highly (e.g., carbon dioxide and methane) and sparsely soluble gases (e.g., hydrogen, carbon monoxide, and oxygen). To give an example, the relative uncertainty for the solubility pressure in the system (carbon monoxide + [hmim][Tf<sub>2</sub>N]) amounted to just 0.8 %. For all systems, the uncertainty for Henry's constant was between 1 and 1.5 %. At equal pressure and temperature conditions, the solubility of carbon dioxide was highest and the solubility of hydrogen was lowest in all ionic liquids investigated. The experimentally determined solubility (gas molality at constant temperature and pressure) can differ by two orders of magnitude when the gas and the ionic liquid are varied. For highly soluble gases the solubility decreased with increasing temperature, but hydrogen features a reverse solubility behavior, which means that the solubility increases with increasing temperatures. The solubility of the same gas in different ionic liquids, however, differed much less. The differences in the molality of the same gas in various ionic liquids (at the same temperature and pressure) were below a factor of two.

The solubility data were correlated by means of an extended Henry's law. The extended Henry's law implies the Krichevsky-Kasarnovsky correction and the activity of the gas in the liquid phase. The vapor pressure of the investigated ionic liquid was neglected, and thus the vapor phase was assumed to completely consist of the pure gas. The partial molar volume of the gas in the solvent is required in the Krichevsky-Kasarnovsky correction. For well soluble gases the partial molar volume was determined from the volumetric data whereas for sparsely soluble gases it was determined from the experimental results for the gas solubility itself. For sparsely soluble gases the liquid mixture was treated as an ideal solution (i.e., the activity coefficient of the gas in the liquid) was set to one. In all other systems, the activity coefficient was calculated according to a modified Pitzer model for the excess Gibbs energy of electrolyte solutions. The fugacity of each particular gas under the operational conditions was calculated employing recommended equations of state from the literature. This correlation was able to reproduce the measured results within the experimental uncertainties.

Future work will be directed towards more complex mixtures, for example, the solubility of gases in mixtures with an ionic-liquid compound and on the simultaneous solubility of two (or more) gases in an ionic liquid.



## Inhaltverzeichnis

<b>Formelzeichen und Indizes</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Thermodynamische Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>3 Apparatur und Versuchsdurchführung</b>	<b>12</b>
3.1 Messprinzip	12
3.2 Versuchsapparatur und –durchführung	12
3.3 Messeinrichtungen	16
3.4 Materialien	18
3.5 Methoden zur Charakterisierung von Verunreinigungen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten	23
3.5.1 Entgasung und Trocknung der ionischen Flüssigkeiten	23
3.5.2 Bestimmung des Wassergehalts durch Karl-Fischer-Titration	24
3.5.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen	24
3.5.4 Ionenchromatographische Untersuchungen	25
3.6 Versuchsablauf	26
<b>4 Auswertung der Messungen</b>	<b>28</b>
4.1 Umrechnung der direkten Messergebnisse	28
4.1.1 Molalität des gelösten Gases	28
4.1.2 Zustandsgleichungen	30
4.1.3 Löslichkeitsdruck und Fugazität	30
4.1.4 Löslichkeitstemperatur	31
4.2 Henrysche Konstante	31
4.3 Volumetrische Überlegungen	32
4.4 Bestimmung des partiellen molaren Volumen $v_{i,IL}^{\infty}$	33
4.5 Fehlerrechnung	34
4.5.1 Masse der ionischen Flüssigkeit	35
4.5.2 Molalität des gelösten Gases	36
4.5.3 Löslichkeitsdruck	37
4.5.4 Fehler bei der Bestimmung der Henryschen Konstante	38
4.5.5 Fehler bei Bestimmung des partiellen molaren Volumens des in unendlicher Verdünnung in einer ionischen Flüssigkeit gelösten Gases	39
$v_{G,S}^{\infty}$	

<b>5 Experimentelle Ergebnisse und Modellierung .....</b>	<b>40</b>
5.1 Löslichkeit in bmim(PF <sub>6</sub> ) .....	40
5.1.1 Kohlenmonoxid .....	40
5.1.2 Wasserstoff .....	49
5.1.3 Sauerstoff .....	53
5.2 Löslichkeit in bmim(CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	60
5.2.1 Kohlendioxid .....	60
5.2.2 Wasserstoff .....	64
5.2.3 Kohlenmonoxid .....	66
5.2.4 Methan .....	69
5.2.5 Xenon .....	72
5.3 Löslichkeit in hmim(Tf <sub>2</sub> N) .....	76
5.3.1 Kohlendioxid .....	76
5.3.2 Wasserstoff .....	79
5.3.3 Kohlenmonoxid .....	82
5.3.4 Methan .....	85
5.3.5 Xenon .....	88
5.3.6 Sauerstoff .....	92
5.3.7 Tetrafluoromethan .....	95
5.4 Löslichkeit in bmpy(Tf <sub>2</sub> N) .....	99
5.4.1 Kohlendioxid .....	99
5.4.2 Wasserstoff .....	102
<b>6 Vergleichende Betrachtung der Gaslöslichkeiten untereinander und mit Literaturangaben .....</b>	<b>106</b>
6.1 Löslichkeit verschiedener Gase in einer ionischen Flüssigkeit .....	106
6.2 Löslichkeit eines Gases in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten .....	117
<b>7 Zusammenfassung .....</b>	<b>120</b>
A Ergänzungen zur Fehlerrechnung .....	123
B Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen .....	140
B1 Dichten und Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten .....	140
B2 Messgeräte .....	143
C Experimentelle Ergebnisse und tabellarischer Vergleich .....	144
D Abbildungen .....	166

---

E Liste der Studien- und Diplomarbeiten .....	173
F Liste der Veröffentlichungen .....	174
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>176</b>

## Formelzeichen und Indizes

### Lateinische Buchstaben

$a$	Aktivität
$a, b, d$	Koeffizienten in Gl. (51)
$A_\phi$	Debye-Hückel-Parameter in Gl. (27)
$b$	Konstante im modifizierten Debye-Hückel-Term in Gl. (25)
$B$	zweiter Virialkoeffizient
$f$	Fugazität
$f(l)$	von Pitzer empirisch modifizierter Debye-Hückel-Term
$G$	Gibbssche Energie
$h$	partielle molare Enthalpie
$H$	Enthalpie
$k_H$	Henrysche Konstante
$I$	Ionenstärke
$m$	Molalität
$m_{iL}$	Masse der ionischen Flüssigkeit
$\tilde{m}$	Masse
$M$	Molmasse
$M^*$	relative Molmasse
$n$	Molzahl
$N$	Anzahl der Messungen
$p$	Druck
$S$	Entropie
$t$	Zeit
$t$	Temperatur
$T$	absolute Temperatur
$u$	Umgebung
$v$	molares Volumen
$\tilde{V}$	spezifisches Volumen
$V$	Volumen
$x$	Molanteil
$X_A, X_E$	Verdrängerstellungen zu Beginn/Ende der Versuche



---

y	Molanteil (Gasphase)
z	Ladungszahl
z	Realgasfaktor
#1	Anlage 1
#2	Anlage 2

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Konstante in Ansatz von Pitzer für $G^E$
$\alpha_L$	Konstante in Gl. (49)
$\beta_{ij}^{(0)}, \beta_{ij}^{(1)}$	binäre Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz
$\Delta$	Differenz
$\Delta$	Fehler
$\varepsilon$	relative dielektrische Konstante
$\lambda$	osmotischer Koeffizient
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient
$\mu$	Dipolmoment
$\mu$	chemisches Potential
$\mu_{i,j,k}$	ternärer Wechselwirkungsparameter in Pitzers Gleichung
$\tau$	Periodendauer [sec]
$\rho$	Dichte

### Chemische Formeln

[bmim][PF <sub>6</sub> ]	1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorphosphat
[bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethylsulfat
[bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)amid
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	1-n-Hexyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)amid

### Tiefgestellte Indizes

c	kritische Größe
grav	gravimetrisch
HS	Hersteller
i	Komponente i
i	Gas
IL	ionische Flüssigkeit
id. Gas	ideales Gas
j	Komponente j
k	Komponente k
korr	Korrelation
LM	Lösungsmittel
lösl	Löslichkeits-
max	maximal
rein	reine Komponente
S	Lösungsmittel
V	Verdränger
WK	Wägekondensator
Z	Zelle

### Hochgestellte Indizes

—	Anion
+	Kation
'	flüssige Phase
$\infty$	Zustand bei unendlicher Verdünnung im reinen Lösungsmittel
"	gasförmige Phase
(m)	Molalitätsskala
°	Referenzzustand
$\emptyset$ , $\Theta$	Standardzustand
E	Exzessgröße
exp	experimentell ermittelte Größe
Ref	Referenzzustand
rein	reine Komponente

## Konstanten:

$m^\circ$	Referenzmolalität	$m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$
$p^\circ$	Standarddruck	$p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$
$T^\circ$	Standardtemperatur	$T^\circ = 298,15 \text{ K}$
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\varepsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2}$
$e$	Elementarladung	$e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
$k$	Boltzmann-Konstante	$k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
$N_A$	Avogadro-Zahl	$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
$R$	allgemeine Gaskonstante	$R = 8,31451 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$



## 1. Einleitung

Ionische Flüssigkeiten werden aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften als Alternative zu herkömmlichen (organischen) Lösungsmitteln gehandelt. Aufgrund ihrer Beschaffenheit sind sie einerseits gute Lösungsmittel für eine große Anzahl sowohl organischer als auch anorganischer Substanzen aber häufig gleichzeitig unmisierbar mit vielen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Da es durch verschiedene Kombinationen von Anion und Kation eine Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten gibt, hofft man, eine ionische Flüssigkeit exakt an die Erfordernisse an das Lösungsmittel z. B. an eine Reaktion anpassen zu können. Ionische Flüssigkeiten werden zunehmend als Reaktionsmedien zur Durchführung von z. B. Hydroformylierungen, Hydrierungen und Oxidationen diskutiert. An solchen Reaktionen sind gelöste Gase beteiligt. In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung der Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten von entscheidender Bedeutung. Zur Löslichkeit von Gasen liegen in der Literatur nur vergleichsweise wenig zuverlässige quantitative Angaben vor.

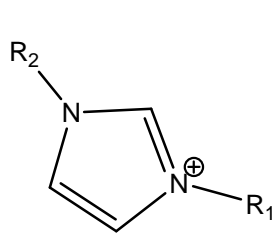
In der vorliegenden Arbeit wurden im Temperaturbereich zwischen 293 K und 413 K für Drücke zwischen 0.1 und 10 MPa die Löslichkeit der Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Xe}$  und  $\text{CF}_4$  in vier ionischen Flüssigkeiten experimentell untersucht und modelliert.

Ionische Flüssigkeiten sind bei Normalbedingungen flüssige Salze. Alle ionischen Flüssigkeiten haben folgende Eigenschaften:

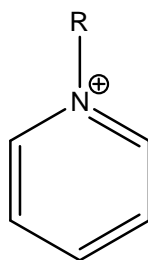
- sie bestehen ausschließlich aus Ionen;
- sie schmelzen unterhalb von ca. 100 °C;
- sie besitzen einen (verschwindend) geringen Dampfdruck unterhalb der Temperatur ihrer thermischen Zersetzung und sind deshalb - im Gegensatz zu konventionellen Lösungsmitteln – nicht bzw. kaum flüchtig.
- sie sind nicht brennbar.

Je nach Kation und Anion können die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit sehr unterschiedlich sein.

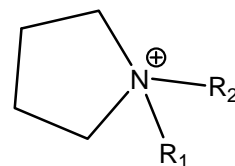
Typischerweise besteht eine ionische Flüssigkeit aus organischen Kationen und organischen oder anorganischen Anionen. Die zur Zeit gebräuchlichsten ionischen Kationen bestehen aus einem Imidazolium-, einem Pyridinium- oder Pyrrolidinium-Ring.



Imidazolium

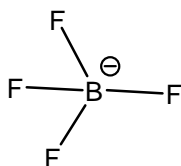


Pyridinium

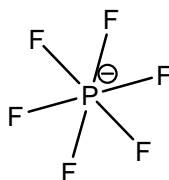


Pyrrolidinium

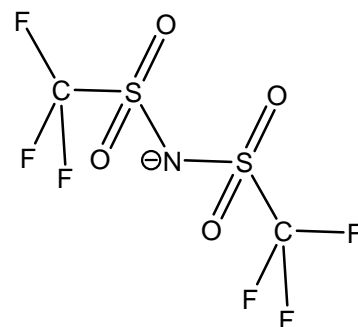
Die zur Zeit am häufigsten diskutierten ionischen Flüssigkeiten besitzen als Anion:



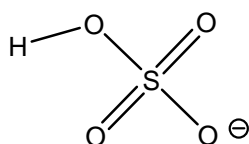
Tetrafluorborat



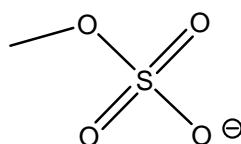
Hexafluorophosphat



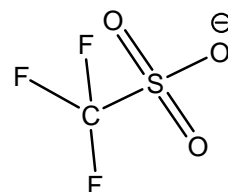
Bis(trifluormethylsulfonyl)amid  
(Tf<sub>2</sub>N)



Hydrogensulfat



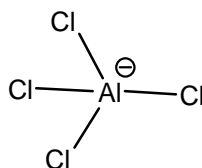
Methylsulfat



Trifluormethylsulfonat



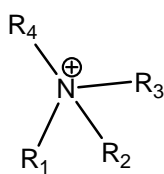
Halogenid



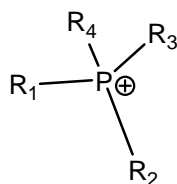
Tetrachloraluminat

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über weitere häufig verwendete Kationen ionischer Flüssigkeiten:

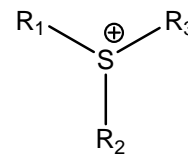
Tab.1 Weitere Kationen ionischer Flüssigkeiten



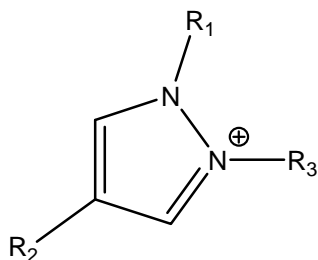
Ammonium



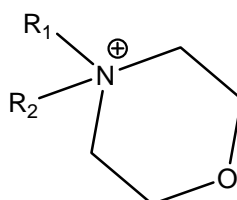
Phosphonium



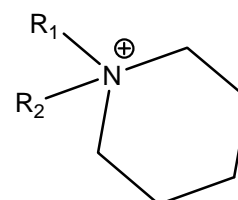
Sulfonium



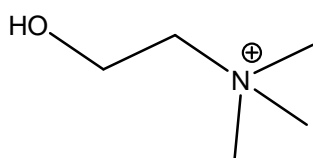
Pyrazolium



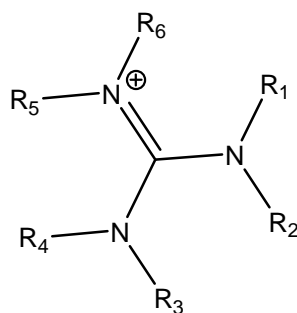
Morpholinium



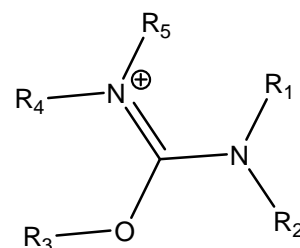
Piperidinium



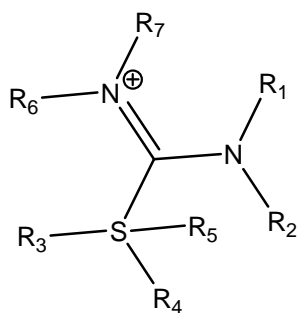
Cholin



Guanidinium



Uronium



Thiouronium

Wegen der vielfältigen Kombinationsmöglichkeit von Anionen und Kationen ist die Anzahl möglicher ionischer Flüssigkeiten nahezu unbegrenzt, was ein zielgerichtetes Design für spezielle Anwendungen ermöglicht. Neben Vorteilen besitzen manche ionische Flüssigkeiten allerdings auch Nachteile, z. B.:

- die potentielle Gefahr für die Hydrosphäre [Jastorff, 2003]
- die Zersetzung mancher ionischer Flüssigkeiten führt zum Entstehen toxischer Gase (z. B. HF aus [bmim][PF<sub>6</sub>] bei 120 °C [Wasserscheid, 2002])

- der hohe Aufwand bei der Herstellung hochreiner ionischer Flüssigkeiten
- der im Vergleich zu konventionellen (organischen) Lösungsmitteln hohe Preis



## 2. Thermodynamische Grundlagen

Im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase sind folgende Bedingungen erfüllt:

- das thermische Gleichgewicht:

$$T' = T'' \quad , \quad (1)$$

- das mechanische Gleichgewicht

$$p' = p'' \quad , \quad (2)$$

- das stoffliche Gleichgewicht für alle neutrale Spezies  $i$ , die sowohl in der flüssigen (Index ') als auch in der gasförmigen (Index '') Phase auftreten:

$$\mu'_i = \mu''_i \quad , \quad (3)$$

Die Indizes ' und '' kennzeichnen die flüssige bzw. gasförmige Phase.

Zur Auswertung des stofflichen Gleichgewichts wird das chemische Potential einer Spezies in der Gasphase  $\mu''_i$  in das chemische Potential dieser Spezies im Zustand des idealen Gases bei der Temperatur  $T$  sowie dem Standarddruck  $p^\ominus$  und einen Korrekturterm aufgespalten. Dieser Korrekturterm wird mit Hilfe der Fugazität  $f_i$  ausgedrückt:

$$\mu''_i = \mu^\ominus_i(T, p^\ominus)_{\text{rein.id. Gas}} + RT \ln \left( \frac{f_i(T, p, y_i)}{p^\ominus} \right) \quad (4)$$

Die Fugazität  $f_i$  entspricht einem korrigierten Druck. Sie ist ein Maß für den Einfluss des Drucks, der Verdünnung und der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf das chemische Potential der Komponente  $i$ . Diese Einflüsse werden durch die Aufspaltung der Fugazität in den Partialdruck ( $y_i \cdot p$ ) einerseits und den Fugazitätskoeffizienten ( $\varphi_i$ ) andererseits separiert.

$$f_i = y_i \cdot p \cdot \varphi_i \quad (5)$$

Für ein ideales Gases reduziert sich die Fugazität auf den Partialdruck:

Der Fugazitätskoeffizient wird mit Hilfe einer thermischen Zustandsgleichung berechnet:

$$RT \ln \varphi_i = \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z_{\text{mix}} \quad (6)$$

Zur Berechnung des chemischen Potentials in der flüssigen Phase werden üblicherweise andere Referenzzustände gewählt, so z. B. die reine Flüssigkeit bei

Temperatur  $T$  und Druck  $p$  der Mischung. Die Abweichung zum Referenzzustand wird dann mit Hilfe der Aktivität  $a_i$  ausgedrückt:

$$\mu_i = \mu_i(T, p)_{\text{reinliq.}} + RT \ln a_i \quad (7)$$

Wird als Konzentrationsmaß für alle beteiligten Komponenten  $i$  der Molanteil  $x_i$  gewählt, dann kann die Aktivität  $a_i$  der Komponente  $i$  als Produkt von Molanteil  $x_i$  und Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  ausgedrückt werden:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (8)$$

Der Molanteil berücksichtigt dabei die Verdünnung. Der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt die im Vergleich zum Referenzzustand unterschiedlichen Wechselwirkungen, welche die Spezies  $i$  in der Mischung erfährt. Aus den Gleichungen (3) bis (8) erhält man das sogenannte erweiterte Raoult'sche Gesetz:

$$p_i^S \varphi_i^S \exp \left[ \frac{v_i^{\text{reinliq.}} (p - p_i^S)}{RT} \right] x_i \gamma_i = p y_i \varphi_i'' \quad (9)$$

(unter Vernachlässigung des Einflusses des Drucks auf das molare Volumen  $v_i^{\text{reinliq.}}$  der reinen flüssigen Komponente  $i$ ).

Für in Flüssigkeiten gelöste Gase wird im Allgemeinen ein anderer Bezugszustand verwendet. Bei Verwendung des Molanteils als Konzentrationsmaß liegt die Komponente in diesem Bezugszustand rein vor, sie erfährt jedoch die gleichen Wechselwirkungen wie in unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel (oder im Lösungsmittelgemisch):

$$\mu_i = \mu_i \left( T, p, \underbrace{x_i \rightarrow 1}_{\text{(Konzentration)}}, \underbrace{x_i \rightarrow 0}_{\text{(Wechselwirkungen)}} \right) + RT \ln a_i \quad (10)$$

Aus den Gleichungen (3) und (10) folgt das erweiterte Henry'sche Gesetz:

$$k_{H,i}^{(x)}(T, p) x_i \gamma_i^{*,(x)} = p y_i \varphi_i'' \quad (11)$$

$k_{H,i}^{(x)}$  ist die (von Temperatur  $T$  und Druck  $p$  abhängige) Henry'sche Konstante des Gases  $i$  im Lösungsmittel,  $\gamma_i^{*,(x)}$  ist der Aktivitätskoeffizient des Gases  $i$ . Er resultiert aus dem Unterschied in den Wechselwirkungen, die das Gas  $i$  in der flüssigen Mischung und im Referenzzustand erfährt. Die Henry'sche Konstante  $k_{H,i}^{(x)}(T, p)$  kann (unter Verwendung des partiellen molaren Volumens  $v_{i,S}^\infty$  des Gases  $i$  im Lösungsmittel  $S$  in unendlicher Verdünnung) in einen allein von der Temperatur

sowie in einen von Temperatur und Druck abhängigen Beitrag zerlegt werden. Vernachlässigt man den Einfluss des Drucks auf  $v_{i,S}^{\infty}$ , so erhält man:

$$k_{H,i}^{(x)}(T) \exp \left[ \frac{v_{i,S}^{\infty} (p - p_s^s)}{RT} \right] a_i^{*,(x)} = p y_i \varphi_i'' \quad (12)$$

Vernachlässigt man sowohl die unterschiedlichen Wechselwirkungen, die das Gas  $i$  in der Lösung im Vergleich zum Referenzzustand erfährt, als auch den Druckeinfluss auf die Henrysche Konstante, dann folgt aus Gleichung (12) das „Henrysche Gesetz“.

$$k_{H,i}^{(x)}(T) x_i = p y_i \varphi_i'' \quad (13)$$

Aus den Gleichungen (1) bis (13) folgt die Definition der Henryschen Konstanten  $k_{H,i}^{(x)}(T)$ :

$$k_{H,i}^{(x)}(T) = p^{\theta} \cdot \exp \left\{ \frac{\left( \mu_i \left( T, p \rightarrow p_s^s, \underbrace{x_i \rightarrow 1}_{\text{(Konzentration)}}, \underbrace{x_i \rightarrow 0 \text{ in IL}}_{\text{(Wechselwirkungen)}} \right) - \mu_i(T, p^{\theta})_{d.Gas} \right)}{RT} \right\} \quad (14)$$

Neben dem Molanteil  $x_i$  wird häufig die Molalität  $m_i$  (d. h. die Molzahl eines gelösten Stoffs pro Kilogramm Lösungsmittel) als Konzentrationsmaß verwendet. Für das chemische Potential eines gelösten Stoffs schreibt man dann:

$$\mu_i'(T, p, m_i) = \mu_i \left( T, p, \underbrace{m_i / m^{(0)} = 1}_{\text{(Zusammensetzung)}}, \underbrace{m_i \rightarrow 0 \text{ im Lösungsm.}}_{\text{(Wechselwirkungen)}} \right) + RT \ln a_i^{*,(m)} \quad (15)$$

Darin kennzeichnet der erste Beitrag auf der rechten Seite den im Vergleich zu Gleichung (10) unterschiedlichen Referenzzustand. Wegen der verschiedenen Referenzzustände sind auch die Zahlenwerte für  $a_i^{*,(x)}$  und  $a_i^{*,(m)}$  verschieden. Die Aktivität  $a_i^{*,(m)}$  kann analog zu Gleichung (8) als Produkt geschrieben werden:

$$a_i^{*,(m)} = \frac{m_i}{m^{(0)}} \gamma_i^{*,(m)} \quad (16)$$

$m^{(0)} = 1 \text{ mol/kg}$  wird hier benutzt, um den Aktivitätskoeffizienten dimensionslos zu machen. Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i^{*,(m)}$  in Gl. (16) kennzeichnet den Unterschied der Wechselwirkungskräfte in der wirklichen Lösung im Vergleich zum Referenzzustand. Damit erhält man in Analogie zu Gleichung (12) (wiederum bei Vernachlässigung des Einflusses des Drucks auf das partielle molare Volumen des in unendlicher Verdünnung gelösten Gases  $v_{i,S}^\infty$ ) das verallgemeinerte Henrysche Gesetz für die Löslichkeit des Gases i im Lösungsmittel S.

$$k_{H,i}^{(m)}(T) \exp \left[ \frac{v_{i,S}^\infty (p - p_S^S)}{RT} \right] \frac{m_i}{m^{(0)}} \gamma_i^{*,(m)} = p y_i \phi_i'' \quad (17)$$

Auch hier kennzeichnet das hochgestellte (m) die Wahl des Konzentrationsmaßes. Der erste Teil auf der linken Seite wird als temperatur- und druckabhängige Henrysche Konstante bezeichnet:

$$k_{H,i}^{(m)}(T, p) = k_{H,i}^{(m)}(T) \exp \left[ \frac{v_{i,S}^\infty (p - p_S^S)}{RT} \right] \quad (18)$$

Die allein von der Temperatur abhängige Henrysche Konstante  $k_{H,i}^{(m)}(T)$  ist in Analogie zur Gl. (14) definiert:

$$k_{H,i}^{(m)}(T) = p^\theta \cdot \exp \left\{ \frac{\left( \mu_i \left( T, p \rightarrow p_S^S, \underbrace{m_i / m^{(0)} \rightarrow 1}_{\text{(Konzentration)}}, \underbrace{m_i \rightarrow 0 \text{ im LM}}_{\text{(Wechselwirkungen)}} \right) - \mu_i(T, p^\theta)_{\text{Id. Gas}} \right)}{RT} \right\} \quad (19)$$

Durch Vernachlässigung sowohl des Druckeinflusses auf die Henrysche Konstante als auch von Wechselwirkungsunterschieden, die das gelöste Gas in der Lösung bzw. im Referenzzustand erfährt, folgt eine Vereinfachung, die üblicherweise als „Henrysches Gesetz“ bezeichnet wird:

$$k_{H,i}^{(m)}(T) \frac{m_i}{m^{(0)}} = p y_i \phi_i'' \quad (20)$$

Bei Verwendung der Molalität als Konzentrationsmaß für die gelösten Stoffe erhält man für das Lösungsmittel ebenfalls in Analogie zur Gl. (9)

$$p_i^S \varphi_i^S \exp \left[ \frac{v_i^{\text{relinq.}} (p - p_i^S)}{RT} \right] a_i = p y_i \varphi_i \quad (21)$$

Allerdings ist nun zu beachten, dass die Aktivität des Lösungsmittels  $i$  mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung aus den Aktivitäten der gelösten Stoffe berechnet werden muss. Im Falle einer idealen Mischung erhält man:

$$\ln a_{s,IM} = -M_s^* \cdot \sum_{i \neq s} \frac{m_i}{m^o} \quad (22)$$

mit  $M_s^*$  als:

$$M_s^* = \frac{M_s \cdot m^o}{1000 \text{ g/kg}} \quad (23)$$

Die Gleichungen (13) und (20) können nur dann zur Berechnung der Löslichkeit eines Gases in einem reinen Lösungsmittel verwendet werden, wenn einerseits der Druck vergleichsweise niedrig und andererseits die Konzentration des Gases niedrig ist. Bei schlecht löslichen Gasen (entspricht hohen Zahlenwerten für die Henrysche Konstante) werden schon zur Erzielung niedriger Gaskonzentrationen im Lösungsmittel hohe Drücke erforderlich. Dann muss der Einfluß des Drucks auf die Henrysche Konstante berücksichtigt werden. Bei sehr gut löslichen Gasen (niedrigen Zahlenwerten für die Henrysche Konstante) ist insbesondere der Aktivitätskoeffizient des gelösten Gases nicht mehr zu vernachlässigen. Die Aktivitätskoeffizienten werden mit Ansätzen für die Gibbssche Exzessenergie  $G^E$  berechnet. In der Literatur sind zahlreiche Modelle zur Beschreibung von  $G^E$  bekannt [Pitzer,1973]. Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in wässrigen Elektrolytlösungen hat sich eine Erweiterung einer von Pitzer [Pitzer,1973; Edwards,1978] vorgeschlagenen Modifikation der osmotischen Virialgleichung für die Gibbssche Exzessenergie bewährt:

$$\frac{G^E}{n_s \cdot RT \cdot M_s^*} = f(I) + \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \frac{m_i}{m^o} \frac{m_j}{m^o} \cdot \lambda_{ij}(I) + \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \frac{m_i}{m^o} \frac{m_j}{m^o} \frac{m_k}{m^o} \cdot \mu_{ijk} \quad (24)$$

Der erste Term  $f(I)$  entspricht dem von Pitzer erweiterten empirischen Debye-Hückel-Term zur Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkungen:

$$f(I) = -A_\phi \frac{4 \cdot I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (25)$$

$I$  ist die Ionenstärke:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i \frac{m_i}{m^\circ} \cdot z_i^2, \quad (26)$$

$b = 1.2$ .  $A_\phi$  ist der sog. Debye-Hückel-Parameter für den osmotischen Koeffizienten:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \sqrt{2\pi \cdot N_A \cdot \rho'_S \cdot m^\circ} \cdot \left( \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_S \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (27)$$

In Gl. (27) ist  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $e$  die Elementarladung ( $e = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ),  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $\epsilon_0 = 8.8541 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ ) und  $\rho'_S$  ist die spezifische Dichte des reinen Lösungsmittels.

Die Druckabhängigkeit des Debye-Hückel-Parameters wird im hier interessierenden Druckbereich vernachlässigt (vgl. [10]).

Für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten  $\lambda_{ij}(I)$  gibt Pitzer einen von der Ionenstärke abhängigen, empirischen Ansatz an. Damit soll der Einfluss der kurzreichweitigen Kräfte zwischen den gelösten Spezies  $i$  und  $j$  erfasst werden:

$$\lambda_{ij}(I) = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2}{\alpha^2 I} \beta_{ij}^{(1)} \left[ 1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \quad (28)$$

$\beta_{ij}^{(0)}$  und  $\beta_{ij}^{(1)}$  sind binäre, temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter. Der Parameter  $\alpha$  wurde von Pitzer empirisch für 1:1- und 2:1-Elektrolyte als konstant mit  $\alpha = 2.0$  angesetzt. Die Parameter sind symmetrisch.

$$\beta_{ij}^{(0)} = \beta_{ji}^{(0)} \quad (29)$$

$$\beta_{ij}^{(1)} = \beta_{ji}^{(1)} \quad (30)$$

$$\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{jik} = \mu_{jki} = \mu_{kij} = \mu_{kji} \quad (31)$$

Für den Exzessanteil des chemischen Potentials eines gelösten Gases  $i$  ergibt sich:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{IM} = RT \ln \gamma_i^{(m)} \quad (32)$$

Die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^{(m)}$  des gelösten Gases i ergeben sich unter Verwendung der allgemeinen Beziehung für die Gibbsche Exzessenergie

$$\ln \gamma_i^{(m)} = \frac{1}{RT} \cdot \mu_i^E = \frac{1}{RT} \cdot \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (33)$$

zu:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{(m)} = & -A_\phi z_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] + 2 \sum_{j \neq S} \frac{m_j}{m^o} \cdot \lambda_{ij}(I) \\ & - \frac{z_i^2}{\alpha^2 I^2} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{\alpha^2}{2} I \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \sum_{j \neq S} \sum_{k \neq S} \frac{m_j}{m^o} \frac{m_k}{m^o} \beta_{jk}^{(1)} \\ & + 3 \sum_{j \neq S} \sum_{k \neq S} \frac{m_j}{m^o} \frac{m_k}{m^o} \mu_{ijk} \end{aligned} \quad (34)$$

Aus der allgemeingültigen Beziehung für die Gibbsche Exzessenergie

$$G^E = n_S \cdot \mu_S^E + \sum_{i \neq S} n_i \cdot \mu_i^E, \quad (35)$$

und aus den Gleichungen (22), (24), (33), (34) und (35) erhält man für die Aktivität einer ionischen Flüssigkeit:

$$\begin{aligned} \ln a_S = M_S^* \left\{ 2A_\phi \frac{I^{\frac{3}{2}}}{1+b\sqrt{I}} - \sum_{i \neq S} \sum_{j \neq S} \frac{m_i}{m^o} \frac{m_j}{m^o} [\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha\sqrt{I})] \right. \\ \left. - 2 \sum_{i \neq S} \sum_{j \neq S} \sum_{k \neq S} \frac{m_i}{m^o} \frac{m_j}{m^o} \frac{m_k}{m^o} \cdot \mu_{ijk} - \sum_{i \neq S} \frac{m_i}{m^o} \right\} \end{aligned} \quad (36)$$

Bei der Löslichkeit eines neutralen Gases ( $z_i = 0$ ) in einem reinen Lösungsmittel vereinfacht sich die Gleichung (34) zu:

$$\ln \gamma_i^{(m)} = 2 \left( \frac{m_i}{m^o} \right) \beta_{ii}^{(0)}(T) + 3 \left( \frac{m_i}{m^o} \right)^2 \mu_{i,ii}(T) \quad (37)$$

### 3 Apparatur und Versuchsdurchführung

#### 3.1 Messprinzip

Zur Bestimmung der Gaslöslichkeit wurde eine nach dem Prinzip der synthetischen Methode arbeitende Anlage verwendet, die am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern von Rumpf und Maurer aufgebaut worden ist. In früheren Arbeiten [Rumpf,1992,1993] wurde die Versuchsanlage ausführlich beschrieben. Deshalb wird ihre Funktionsweise hier nur kurz skizziert.

Bei der synthetischen Methode wird derjenige Druck bestimmt, welcher erforderlich ist, um eine genau bekannte Gasmenge in einer ebenfalls genau bekannten Lösungsmittelmenge zu lösen. Bei dieser Methode wird die Gasmenge in eine zuerst gereinigte und evakuierte Zelle vorgelegt, dann das Lösungsmittel bis zum Verschwinden der letzten Gasblase zugegeben. Da sich das Gas-flüssig-Gleichgewicht bei der Desorption wesentlich schneller als bei der Absorption einstellt, wird der Löslichkeitsdruck zunächst überschritten. Nach Einstellen des Gleichgewichtszustands wird in kleinen Stufen der Druck bis zum Auftreten der ersten, sehr feinen Gasblasen abgesenkt. Man erhält damit den zur Lösung einer bestimmten Gasmenge erforderlichen Löslichkeitsdruck. Aus dem in der Messzelle vorhandenen Lösungsmittel und der Gasmenge wird die Zusammensetzung der Mischung in der Zelle ermittelt. Diese Methode ist vor allem bei Gasen mit geringer Löslichkeit im Lösungsmittel sehr gut geeignet.

#### 3.2 Versuchsanlage und -durchführung

Die Abbildung 1a zeigt ein Schema, die Abbildung 1b eine Fotografie der Versuchsanlage. Kernstück der Anlage ist eine thermostatisierte zylindrische Hochdrucksichtzelle aus dem austenitischen Edelstahl X10CrNiMoTi 1810 (Werkstoffnummer 1.4571) (Abb. 2) mit zwei stirnseitig angebrachten Saphirfenstern. Das Volumen der Zelle beträgt ca. 30 cm<sup>3</sup>. Die Zelle ist für Drücke bis 70 MPa und Temperaturen bis 450 °C ausgelegt. In die zuvor temperierte und evakuierte Zelle wird zunächst eine genau bekannte Gasmenge (die entweder volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt wurde) vorgelegt.



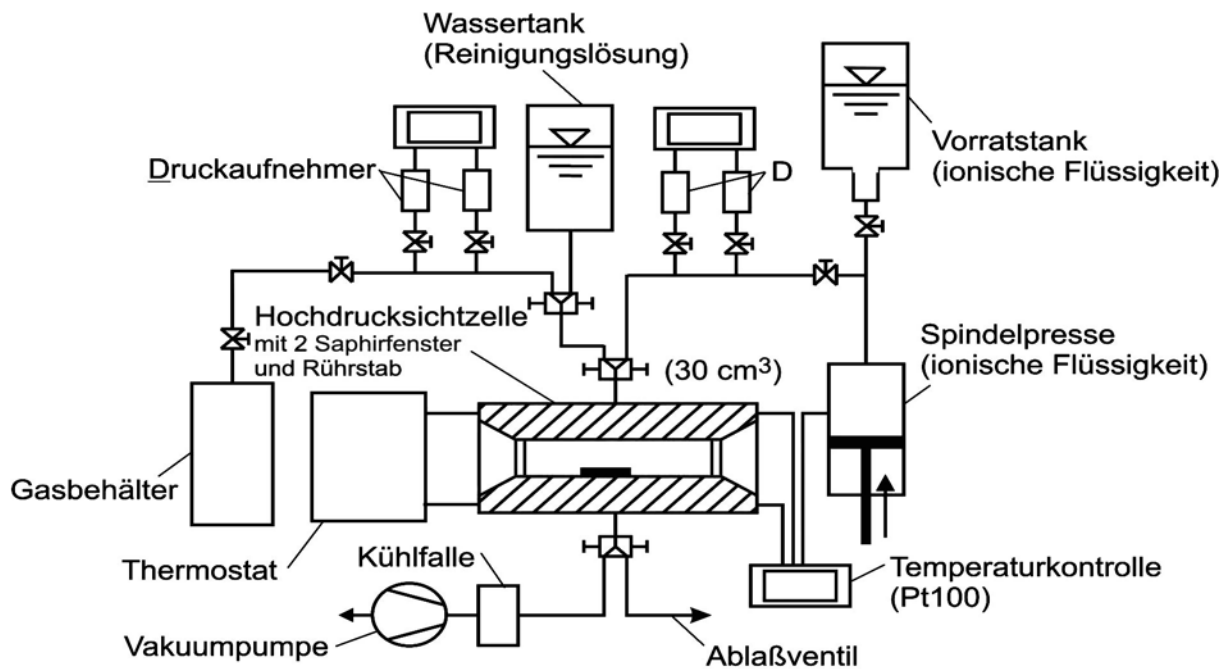


Abb. 1a: Schema der Gaslöslichkeitsapparatur

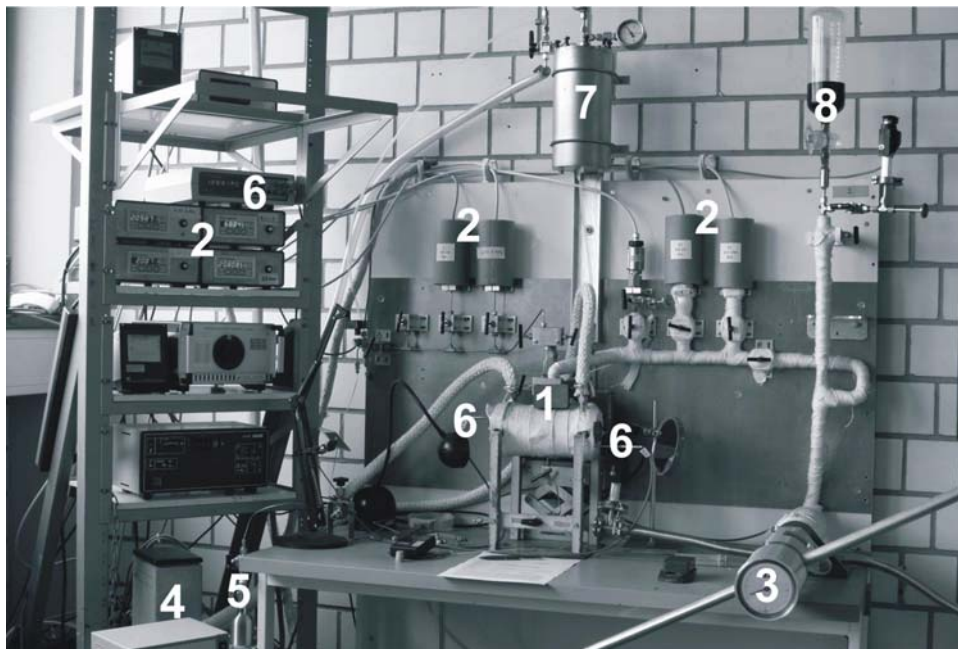


Abb. 1b: Fotografie der Gaslöslichkeitsapparatur

1: Hochdrucksichtzelle mit zwei Saphirfenstern und Rührstab, 2: Druckaufnehmer und Anzeigegerät, 3: Spindelpresse (Verdränger), 4: Thermostat, 5: Gasbehälter, 6: Widerstandsthermometer und Anzeigegerät, 7: Reinigungslösung, 8: Bürette mit ionischer Flüssigkeit

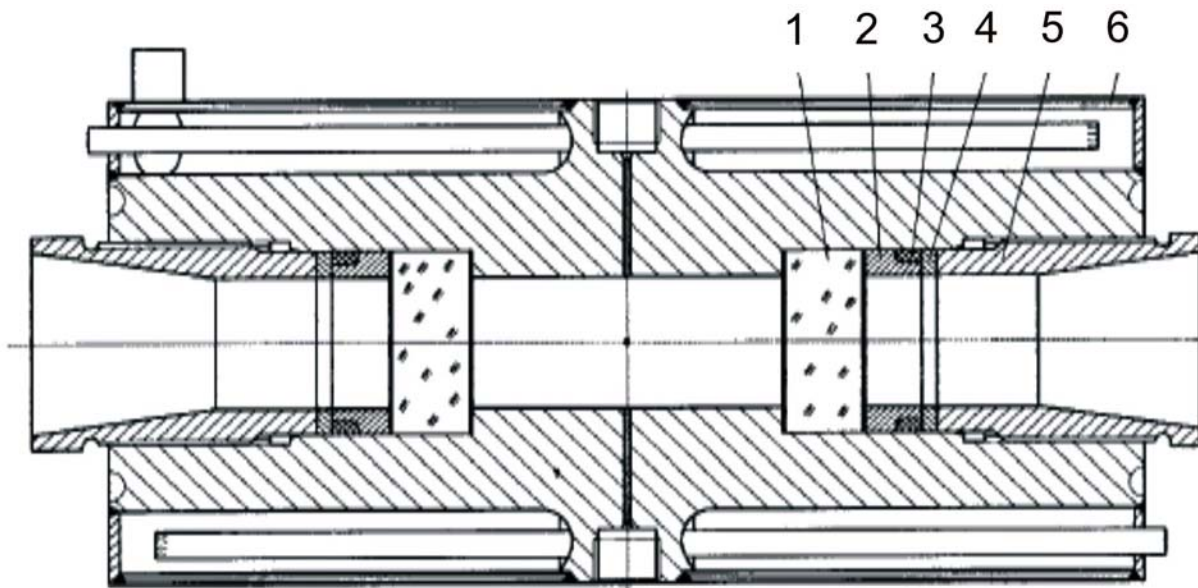


Abb. 2: Aufbau der Hochdrucksichtzelle.

- 1: Sichtfenster, 2: Druckring, 3: Teflon-Dichtring, 4: Druckring, 5: Druckschraube,  
6: Edelstahlmantel

Anschließend wird aus einem kalibrierten Verdränger die Zelle mit dem Lösungsmittel so lange beschickt, bis das Gas vollständig im Lösungsmittel gelöst ist. In der Zelle befindet sich ein magnetischer Rührstab, der zur Durchmischung von Gas und Flüssigkeit dient, und mit einem außerhalb der Zelle angebrachten elektrischen Magnetrührer angetrieben wird. Nach dem Lösungsvorgang liegt der Druck in der Zelle deutlich über dem zum Lösen erforderlichen Mindestdruck (Löslichkeitsdruck). Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts werden deshalb über den Verdränger stufenweise sehr geringe Mengen des Lösungsmittels aus der Zelle entnommen. Der Zelleninhalt wird dabei visuell (durch die Saphirfenster) beobachtet. Darüber hinaus wird der Druck in der Zelle mit einem Druckaufnehmer gemessen und mit einem Schreiber aufgezeichnet. Solange der Druck auch nach der Entnahme einer kleinen Flüssigkeitsmenge über dem Löslichkeitsdruck verbleibt, wird ein – mehr oder weniger ausgeprägter – Drucksprung beobachtet. Wird der Löslichkeitsdruck unterschritten, beobachtet man einen schnellen Drucksprung, auf den ein vergleichsweise langsamer Druckanstieg folgt. In der Zelle beobachtet man das Entstehen kleiner Blasen bzw. eines Blasenteppichs an der Innenwand. Bei einer genügend kleinen Dampfphase ist der dann im Gleichgewicht bestimmte Druck in der Zelle genau derjenige Druck, welcher

benötigt wird, um die in der Zelle vorhandene Gasmenge in der noch in der Zelle befindlichen Lösungsmittelmenge zu lösen, d.h. der Löslichkeitsdruck.

Bei der Bestimmung des Volumens der eingefüllten Gasmenge wird dieses aus Messungen von Temperatur und Druck nach dem Befüllen mit dem Gas und dem zuvor ermittelten Volumen der Zelle unter Verwendung einer thermischen Zustandsgleichung berechnet. Das Volumen der Zelle wird dazu mit Hilfe einer Gaspresse (Modell 1451-70497 M 118, Fa. Ruska Instrument Corporation, Houston, USA) bestimmt. Die volumetrische Bestimmung der Gasmenge erfolgt in der Regel für Gase mit sehr niedriger kritischer Temperatur (d. h. Wasserstoff und Sauerstoff). In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode für alle Gase außer Kohlendioxid (aber nur im Hochdruckbereich) eingesetzt. Für leicht kondensierbare Gase (in der vorliegenden Arbeit nur für Kohlendioxid) wird die eingefüllte Gasmenge gravimetrisch bestimmt. Dazu wird zunächst ein kleiner Wägekondensator ( $300\text{ cm}^3$ ) durch externe Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit dem Gas (durch Kondensation bzw. Desublimation) befüllt. Der Wägekondensator wird anschließend (mindestens auf Raumtemperatur) erwärmt, bevor er zum Befüllen der evakuierten Zelle über zuvor evakuierte Leitungen an die Zelle angeschlossen wird. Nach Abschluß des Befüllvorgangs wird das in den Zuleitungen verbliebene Gas durch erneute Abkühlung des Wägekondensators mit flüssigem Stickstoff wieder in den Wägekondensator zurückkondensiert. Die in die Zelle eingefüllte Gasmenge wird durch eine Differenzwägung ermittelt.

Die in die Zelle eingefüllte Flüssigkeitsmenge wird aus der Änderung des Verdrängerinnenvolumens und der Dichte des Lösungsmittels bestimmt.

Die Thermostatisierung der Zelle erfolgt über einen Ringspalt um die Zelle, der von einer Temperierflüssigkeit (Wasser bzw. Wärmeträgeröl (Baysilon M 10, Fa. Bayer AG, Leverkusen)) durchgeströmt wird. Die Thermostatisierung erfolgt mit einem externen Thermostaten (Kryostaten) der Firma Julabo / Seelbach (TYP F32). Die Temperatur wird mit Hilfe von direkt im Ringspalt fixierten Widerstandsthermometern gemessen.

Das an die Zelle angeschlossene Rohrleitungssystem (1/8"-Hochdruckleitungen mit einem Innendurchmesser von 1 mm) besteht ebenfalls aus Edelstahl (Werkstoff-

nummer 1.4571. Nur die Rohrleitungen zwischen dem Vorratsgefäß (Bürette) und dem Verdränger haben – wegen der Viskosität der als Lösungsmittel verwendeten ionischen Flüssigkeiten – einen Aussendurchmesser von 1/4 Zoll und einen Innendurchmesser von 4.3 mm.

Die Ventile im Rohrleitungssystem dienen dazu, einzelne Bereiche vom Rest abzutrennen. Die Zelle wird mit einer Vakuumpumpe (Typ 2005, Fa. Alcatel, Wertheim/Main) evakuiert. Der Druck in der Zelle wird mit einer Messröhre zwischen Zelle und Vakuumpumpe beobachtet.

### 3.3 Messeinrichtungen

#### a) Verdränger (Spindelpresse)

Als Verdränger dienen Spindelpressen aus den hauseigenen Werkstätten. Über eine Weganzeige (Messuhr Typ 9001 und 9002, Fa. Siko) wird die Position des zylindrischen Verdrängerkolbens am Anfang und am Ende einer Befüllung ermittelt. Der Druck im Verdränger beträgt bei der Bestimmung dieser Verdrängerposition stets 0.1 MPa. Aus dem während der Befüllung der Zelle verdrängten Flüssigkeitsvolumen  $\Delta V$  und der Dichte  $\rho$  des Lösungsmittels bei der herrschenden Temperatur im Verdränger wird die in die Zelle gefüllte Flüssigkeitsmenge  $m_{LM}$  berechnet:

$$m_{LM} = \Delta V \cdot \rho \quad (38)$$

Das verdrängte Volumen  $\Delta V$  wird aus der abgelesenen Verschiebung  $\Delta x$  der Kolbenposition mit Hilfe der Verdrängerkonstanten  $c_V$  bestimmt:

$$\Delta V = c_V \cdot \Delta x \quad (39)$$

Die Verdrängerkonstante  $c_V$  wird vor Beginn der Messungen aus einer Kalibrierung mit Hilfe der erwähnten Gaspresse ermittelt.

Die Dichten der Lösungsmittel wurden mit einem Biegeschwinger (Typ DMA 602, Fa. Heraeus/Paar, Stuttgart) gemessen (vgl. Anhang B1).

#### b) Temperaturmessung

Die Temperatur der Versuchslösung wird mit zwei in den Zellenmantel eingesteckten Platin-Widerstandsthermometern (Pt100, Fa. Degussa, Hanau) gemessen. Ein zusätzliches Pt100-Widerstandsthermometer ist am Hochdruckverdränger angebracht. Alle Thermometer sind mit einem Messstellenumschalter (Fa. Burster, Gernsbach) an ein Digitalmultimeter Typ DM 6000 (Fa. Prema, Mainz) angeschlossen. Die Widerstandsthermometer wurden unter Verwendung eines von der PTB Braunschweig nach den Vorschriften der IPTS 68 geeichten Präzisionsthermometers (162 CE, Fa. Rosemount Inc., Minneapolis, USA) in Verbindung mit einer Präzisionsmessbrücke (Typ F.26, Fa. ASL, Milton Keynes, England) kalibriert. Die Genauigkeit der Temperaturmessung ist besser als 0.1 K.

#### c) Druckmessung

Zur Bestimmung des Drucks in der Zelle wurden elektronische Druckaufnehmer (Fa. WIKA GmbH, Klingenberg/Main) in Verbindung mit einer Messbrücke (Fa. WIKA GmbH, Klingenberg/Main) verwendet. Bei der volumetrischen Befüllung der Zelle mit dem Versuchsgas werden Druckaufnehmer mit einem maximal zulässigen Druck von je nach verwendetem Gas 0.25, 0.6, 1.6, 2.5, 4.0 und 6.0 MPa verwendet. Zur Ermittlung des Löslichkeitsdrucks werden Druckaufnehmer mit einem maximal zulässigen Druck von 2.5, 10 und 25 MPa eingesetzt. Dadurch wird für den jeweiligen Druckbereich eine möglichst genaue Messung erzielt. Manche Druckaufnehmer erfassen den Überdruck gegenüber dem Umgebungsdruck, was über eine entsprechende Korrektur berücksichtigt wurde. Die Druckaufnehmer wurden vor Beginn und nach Abschluss der Untersuchungen mit einer Präzisionsdruckwaage (Fa. Desgranges & Huot, Nieder-Roden) kalibriert. Der Umgebungsdruck wurde mit einem Quecksilberbarometer (Fa. Lambrecht, Göttingen) bestimmt.

#### d) Bestimmung der Gasmengen bei der gravimetrischen Einwaage

Bei der gravimetrischen Bestimmung der eingefüllten Gasmengen wurden Präzisionswaagen (Typ PR5003, Fa. Mettler-Toledo, Gießen) mit einer Messgenauigkeit von 0,013 g verwendet.

Hinsichtlich weiterer Details der Versuchsanlage, der Messinstrumente und der Versuchsdurchführung wird auf die folgenden Abschnitte bzw. auf frühere Arbeiten [Rumpf, 1992, 1993] verwiesen.

### 3.4 Materialien

#### Gase

Die untersuchten Gase Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), Sauerstoff (O<sub>2</sub>), Xenon (Xe) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) wurden von der Firma Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf, bezogen. Die vom Lieferanten garantierte Reinheit betrug für Methan, Sauerstoff und Kohlendioxid 99.995, für Kohlenmonoxid 99.97, für Wasserstoff 99.999 und für Xenon 99.99 Volumenprozent.

Das eingesetzte Tetrafluormethan (CF<sub>4</sub>) wurde von der Fa. Dupont Fluoroproducts, Wilmington, Delaware, USA, zur Verfügung gestellt. Dabei handelte es sich um ein Produkt der Fa. GTS Gases, Wilmington, USA, mit einer Reinheit von 99.9999 Volumenprozent.

#### Ionische Flüssigkeiten (IL)

Bei den experimentellen Untersuchungen wurden 4 ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium- bzw. Pyrrolidinium-Kationen verwendet. Die Gegenionen waren Hexafluorphosphat, Methylsulfat und Bis(trifluormethylsulfonyl)amid.

[bmim][PF<sub>6</sub>] = 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorphosphat (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>PN<sub>2</sub>)

[bmim][PF<sub>6</sub>] wird von vielen Arbeitsgruppen als typisches, wasserunlösliches ionisches Fluid verwendet. Die Molmasse von [bmim][PF<sub>6</sub>] beträgt 284.18 g/mol, der Schmelzpunkt ([bmim][PF<sub>6</sub>] purum – 98 Massenprozent) liegt bei 11 °C [Sigma Aldrich, homepage], die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 1.367 g/cm<sup>3</sup>, die kinematische Zähigkeit etwa 312 mm<sup>2</sup>/s [Seddon, 2002; Sigma Aldrich, homepage].

[bmim][PF<sub>6</sub>] ist mit Aceton, Dichlormethan, Methanol und Acetonitril mischbar aber mit Wasser, Isopropanol, Toluol, Ethylacetat, Diethylether und Heptan nicht mischbar [Sigma Aldrich, homepage; Solvent Innovation, homepage]. Die chemische Struktur ist in Abbildung 3 gezeigt.

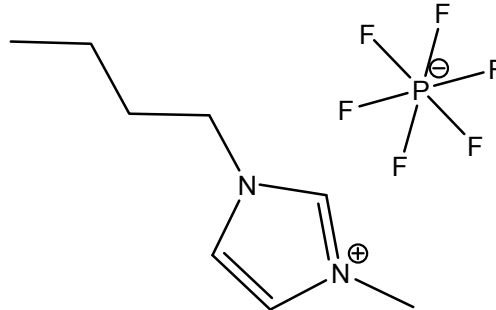


Abb. 3: [bmim][PF<sub>6</sub>] – chemische Struktur

In der Literatur finden sich für [bmim][PF<sub>6</sub>] zahlreiche thermodynamische Untersuchungen [Aki, 2004; Anthony, 2002; Jacquemin, 2006]. In den Ergebnisse unterscheiden sich allerdings gleichartige Untersuchungen teilweise deutlich. Dies ist u. a. auf die Qualität der verwendeten Substanz zurückzuführen. Es ist bekannt [Wasserscheid, 2002], dass die Anwesenheit geringer Wassermengen insbesondere bei höheren Temperaturen zur Zersetzung von [bmim][PF<sub>6</sub>] unter Bildung von HF führen kann. Auch bei früheren Untersuchungen in der Arbeitsgruppe wurden bei einer Temperatur von 120 °C solche Zersetzungen beobachtet, wobei sich die verwendete Probe nach einigen Tagen von gelb nach dunkelbraun verfärbte und der charakteristische Geruch von HF bemerkbar war. Die im vorliegenden Vorhaben eingesetzte Probe wurde von der Firma „Solvent Innovation GmbH“ (Köln) hergestellt. Zur Charakterisierung eventuell vorhandener Verunreinigungen wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie der Kaliumgehalt zu 70 mg/kg und der Natriumanteil zu unter 10 mg/kg bestimmt. Weiterhin wurde der Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration zu 0.012 Massenprozent bestimmt.

[bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] = 1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethylsulfat (C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S)

Die Molmasse dieser Substanz beträgt 250.32 g/mol, ihr Schmelzpunkt (purum – 98 Massenprozent) liegt bei etwa –20 °C (Basionics<sup>TM</sup>), die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 1.213 g/cm<sup>3</sup>, die dynamische Zähigkeit von 0.1733 Pa s (Solvent Innovation) bis 0,2138 Pa s (Basionics<sup>TM</sup>). Die daraus abgeleitete kinematische

Viskosität beträgt entsprechend von 143 bis 176 mm<sup>2</sup>/s. [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] ist mit Wasser, Aceton, Dichlormethan, Methanol, Isopropanol sowie Acetonitril mischbar aber mit Toluol und Heptan nicht mischbar [Sigma Aldrich, homepage; Solvent Innovation, homepage]. Die chemische Struktur ist in der Abbildung 4 gezeigt.

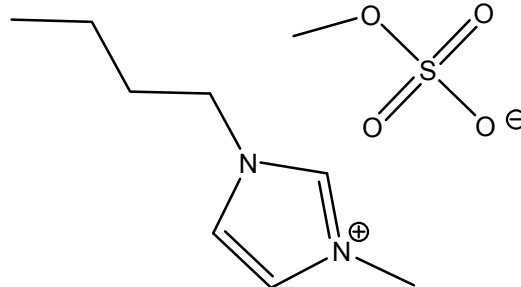


Abb. 4: [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] – chemische Struktur

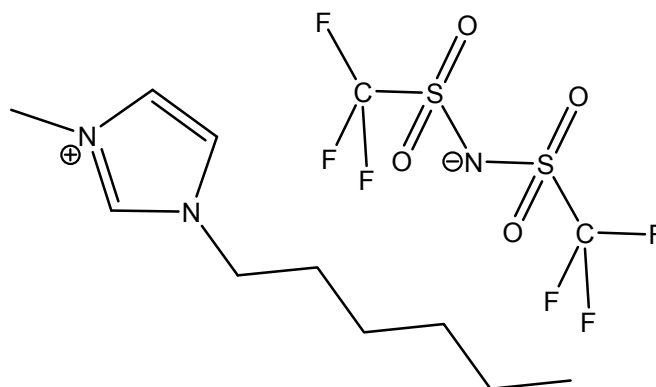
[bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], (Reinheit  $\geq 98\%$ ) (purum) wurde ebenso von „Solvent Innovation“ erworben. Laut Herstellerangaben war der Fluorid-, Chlorid- und Bromidgehalt (mittels HPLC) unterhalb der Nachweisgrenze und der Sulfatgehalt betrug 44.3 ppm. Weiterhin wurde nach Entgasung und Entwässerung ein Wassergehalt per Karl-Fischer-Titration von 0.05 Massenprozent bestimmt. Vor Beginn und nach Abschluß der Gaslöslichkeitsmessungen wurden Proben dieser ionischen Flüssigkeit in <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>19</sup>F-NMR- und ionenchromatografischen Untersuchungen untersucht (s. Kap.3.5.2-4). Dabei konnten keine Unterschiede zwischen den Ergebnissen für Proben vor Beginn und nach Abschluß der Gaslöslichkeitsmessungen festgestellt werden.

[hmim][Tf<sub>2</sub>N] = 1-n-Hexyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)amid  
(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)

Diese hydrophobe ionische Flüssigkeit wurde in einem von der IUPAC initiierten und koordinierten Gemeinschaftsvorhaben von mehreren Arbeitsgruppen weltweit als Referenzsubstanz für thermodynamische Untersuchungen eingesetzt. [hmim][Tf<sub>2</sub>N] wurde u. a. wegen seiner vergleichsweise hohen Stabilität ausgewählt.

Abbildung 5 zeigt die chemische Struktur von [hmim][Tf<sub>2</sub>N].



Abb. 5: [hmim][Tf<sub>2</sub>N] – chemische Struktur

Die Molmasse von [hmim][Tf<sub>2</sub>N] beträgt 447.42 g/mol. Der Schmelzpunkt liegt bei –9 °C, die Dichte und die kinematische Zähigkeit betragen bei Raumtemperatur 1,37 g/cm<sup>3</sup> bzw. 44 mm<sup>2</sup>/s. [hmim][Tf<sub>2</sub>N] ist praktisch nicht mischbar mit Wasser, Toluol und Hexan aber vollständig mischbar mit Isopropanol und Acetonitril. Nach Literaturangaben [Merck, homepage] ist [hmim][Tf<sub>2</sub>N] bis etwa 275 °C stabil. Bei den experimentellen Untersuchungen zur Löslichkeit von Sauerstoff in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] in der vorliegenden Arbeit zeigten sich Zersetzungsreaktionen allerdings schon bei 140 °C. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen waren Teil dieses IUPAC-Vorhabens. Ein Teil der eingesetzten Substanz wurde von Mark J. Muldoon hergestellt und bei der Arbeitsgruppe von Joan Brennecke an der Universität Notre Dame, IN, USA, aufgearbeitet und charakterisiert. <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Verunreinigungen der Probe unter 0.005 Massenprozent waren. Es konnten für unsere Untersuchungen jedoch nur ca 100 g aus dieser Probe zur Verfügung gestellt werden. Somit konnte mit dieser Probe nur ein Teil der experimentellen Untersuchungen zur Gaslöslichkeit (Löslichkeit von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> (Isotherme 140°C)) durchgeführt werden. Die Untersuchungen zur Löslichkeit der anderen Gase (CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Xe, CF<sub>4</sub>) erfolgten mit einer hochreinen (≥ 99 Massenprozent) Probe, die von Merck KGaA, Darmstadt, hergestellt wurde. Es gibt von Merck keine Angaben zur Charakterisierung der Verunreinigungen. Weiterhin wurde die Substanz in unserem Labor unter Vakuum entgast und entwässert. Sowohl vor als auch nach Abschluss der Gaslöslichkeitsmessungen wurden im Fachbereich Chemie der TU Kaiserslautern <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen durchgeführt, die die Ergebnisse

des NIST (Dr. Jason A. Widegren, Boulder, CO, USA) bestätigten. Ferner wurde der Wassergehalt per Karl-Fischer-Titration zu 0.016 Massenprozent bestimmt.

[bmpy][Tf<sub>2</sub>N] = 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)amid  
(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)

Die Molmasse von [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] beträgt 422.41 g/mol. Der Schmelzpunkt beträgt –6 °C und die Zersetzungstemperatur ungefähr 310 °C. [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ist nicht mischbar mit Hexan, teilweise mischbar mit Wasser und Toluol und vollständig mischbar mit Isopropanol und Acetonitril. Die kinematische Viskosität beträgt bei 20 °C 71.50 mm<sup>2</sup>/s, die Dichte 1.40 g/cm<sup>3</sup>. Die Abbildung 6 zeigt die chemische Struktur von [bmpy][Tf<sub>2</sub>N].

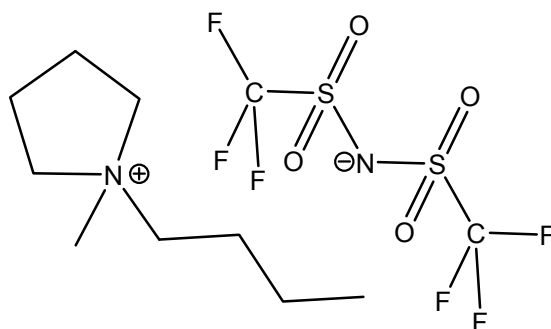


Abb. 6: [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] – chemische Struktur

[bmpy][Tf<sub>2</sub>N] wurde von Merck KGaA, Darmstadt, geliefert. Nach Herstellerangaben wurde der Chloridgehalt zu 100 ppm und der Wassergehalt zu ebenfalls 100 ppm bestimmt. Nach Entgasung und Entwässerung wurde der Wassergehalt in der vorliegenden Arbeit per Karl-Fischer-Titration zu 0.023 Massenprozent bestimmt. An Temperaturen von 140 °C ausgesetzten Proben wurden wiederum <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Kontrollmessungen durchgeführt (s. Kap. 3.5.2) und keine Veränderungen bzw. Zersetzung der ionischen Flüssigkeit festgestellt.

### 3.5 Methoden zur Charakterisierung von Verunreinigungen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Die für die Gaslöslichkeitsmessungen verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurden vor den experimentellen Untersuchungen entgast, getrocknet und analysiert. Diese Analysen erfolgten per Karl-Fischer-Titration, per NMR-Spektroskopie und teilweise per Ionenchromatographie. Nach einer Gaslöslichkeitsmessung wurde die ionische Flüssigkeit in einem Sammelbehälter aufgefangen und vor einer Wiederverwendung entgast und getrocknet. Die Analysen wurden in regelmäßigen Abständen (mindestens vor Beginn und nach Abschluss der Untersuchungen zur Löslichkeit eines Gases in einem Lösungsmittel) wiederholt. Das Trocknungsverfahren und die Analysenmethoden werden im Detail in den folgenden Abschnitten beschrieben. Zusätzlich wurden nach Ende der Messungen bei der höchsten Temperatur (üblicherweise 140 °C) nochmals die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in der entsprechenden ionischen Flüssigkeit bei 20 °C experimentell bestimmt und mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen verglichen. Nur in zwei Fällen wurde eine Zersetzung der ionischen Flüssigkeit beobachtet: bei den Untersuchungen mit [bmim][PF<sub>6</sub>] [Pérez-Salado, 2003] schon bei Temperaturen von 120 °C und bei den Untersuchungen zur Löslichkeit von Sauerstoff in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] bei 140 °C und langen Versuchszeiten (ca. 8 h). Die Untersuchungen mit [bmim][PF<sub>6</sub>] – mit allen Gasen – wurden deshalb auf Temperaturen bis 100 °C beschränkt, und die Untersuchungen zur Löslichkeit von Sauerstoff in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] bei 140 °C wurden auf Experimente mit kürzeren Einstellzeiten beschränkt (Löslichkeitsdruck nicht über 7 MPa).

#### 3.5.1 Entgasung und Trocknung der ionischen Flüssigkeiten

Die für die Messungen verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurden unter Vakuum entgast und entwässert. Die ionische Flüssigkeit wurde dazu in einer Bürette in einem Ultraschallbad auf ca. 60 °C erwärmt und je nach Viskosität ein bis zwei Tage mit einer Vakuumpumpe (Typ 2005, Fa. Alcatel, Wertheim/Main ) evakuiert. Danach wurde der Wassergehalt durch Karl-Fischer-Titration bestimmt.

### 3.5.2 Bestimmung des Wassergehalts durch Karl-Fischer-Titration

Der Wassergehalt einer ionischen Flüssigkeit kann einerseits die Gaslöslichkeit verändern und in bestimmten Fällen sogar zur Zersetzung der ionischen Flüssigkeit führen. Deshalb muss der Wassergehalt der untersuchten ionischen Flüssigkeiten bestimmt werden. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde die Karl-Fischer-Titration eingesetzt. Sie beruht auf einer von Bunsen gefundenen Reaktion, bei der Jod mit Schwefeldioxid und Wasser zu Jodwasserstoff und Schwefelsäure umgesetzt wird:



Eine in einem Lösungsmittel gelöste Probe der ionischen Flüssigkeit (mit bekannter Masse) wird dabei mit einer standardisierten Flüssigkeit (Titrant = Hydranal®-Composite 5K, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze) titriert. Der Titrant besteht aus Methanol (als Lösungsmittel), in dem Jod, Schwefeldioxid und eine Base gelöst ist. Bei der Titration wird der Titrant in kleinen Schritten zudosiert und die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Wenn das gesamte Wasser verbraucht ist, ändert sich die Leitfähigkeit durch die Anwesenheit freien Jods. Aus der Menge des zugegebenen Titranten wird der Wassergehalt der Probe bestimmt. Typische Beispiele für den Wassergehalt aller untersuchten ionischen Flüssigkeiten sind im Anhang B1 (Tab. B1.7) zusammengestellt.

### 3.5.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Spektroskopie (NMR: nuclear magnetic resonance) beruht auf dem Prinzip der Resonanz von Atomkernen. NMR-Spektren bieten eine Fülle von qualitativen und quantitativen Informationen bezüglich der funktionellen Gruppen und deren Anordnung im Molekül, die für die Strukturaufklärung in der Chemie von großem Nutzen sind. Als quantitative analytische Methode ist sie zunehmend auch für ingenieurtechnische Anwendungen interessant. Die Genauigkeit der Bestimmung der Zusammensetzung einer Probe hängt stark von den individuellen Bedingungen der Probe ab, ist aber oft besser als 1.0 % relative Abweichung in den

Stoffmengenanteilen. Die Reproduzierbarkeit ist oft besser als 0.1 % [Fedicheva, 2007].

Proben der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten wurden sowohl mit  $^1\text{H}$ - als auch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie mindestens vor der ersten Messung bei 20 °C und nach der letzten Messung bei der jeweils höchsten Versuchstemperatur untersucht. Die Spektren zeigten keine signifikanten Unterschiede.

### 3.5.4 Ionenchromatographische Untersuchungen

Eine weitere Analyse wurde mit der sog. Ionenaustausch-Chromatographie durchgeführt. Diese Methode kann für die Analyse von Anionen bzw. Kationen herangezogen werden und basiert auf einem Ionenaustauschprozess zwischen der mobilen Phase und den an die stationäre Phase gebundenen Austauschgruppen. Die stationäre Phase besteht aus vernetzten Makromolekülen (z. B. aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat), dem sogenannten Harz. Das meist hochporöse, kugelförmige Harz trägt eine funktionelle, ionische Gruppe mit einer fixierten Ladung. In der Nähe dieser funktionellen Gruppe befindet sich das entsprechende Gegenion, so dass die gesamte Gruppe nach außen elektrisch neutral ist. Wird das Gegenion der Austauschfunktion gegen das Ion des Analyten ausgetauscht, wird letzteres an die fixierte stationäre Ladung kurzzeitig gebunden und durch den Eluentenfluss wieder von dieser Position verdrängt. Aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten zur stationären Phase können die verschiedenen Anionen bzw. Kationen einer Probe getrennt werden. Zur Detektion dieser Komponenten wird ein Leitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Da die Leitfähigkeit wiederum von der Temperatur abhängig ist, muss der Detektor thermostatisiert werden. Der Detektor ist deshalb in der Regel in den Säulenofen integriert. Die Leitfähigkeit wird anschließend von einem Integrator erfasst. Für die qualitative Analyse wird das Zeitintervall vom Injektionsstart bis zum Peakmaximum, die sog. Retentionszeit, verwendet. Jede Ion-Harz-Kombination hat eine bestimmte Retentionszeit, die neben der Paarung Ion-Harz auch noch von anderen Faktoren abhängig ist, z. B. der Zusammensetzung des Eluenten. Bei der quantitativen Analyse wird als Messgröße die von einer Ionensorte verursachte Peakfläche ausgewertet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Anionenchromatographie eingesetzt. Als Trennsäule diente IC-512A (mit Vorsäule Modell Shodex IC I-524A)

der Fa. Phenomenex, Aschaffenburg. Die genaue Beschreibung der Methode ist einschlägiger Literatur [Sahandzhieva, 2009] zu entnehmen.

Die mit der Methode bestimmbaren Halogenid- bzw. Sulfatverunreinigungen in der ionischen Flüssigkeiten wurden nur für [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] qualitativ bestimmt. Die Retentionszeiten für Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> wurden aus der Analyse des entsprechenden Natriumsalzes, die Retentionszeit für (CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> mit Hilfe des entsprechenden Kaliumsalzes bestimmt. Die Analyse des [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] ergab ein deutliches Signal für (CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> sowie ein kleines Signal für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, was die Herstellerangaben (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 44.3 ppm) bestätigte. Weitere Peaks konnten nicht festgestellt werden.

### Versuchsablauf

Die entgasten und entwässerten ionischen Flüssigkeiten wurden aus der Bürette in den evakuierten Verdränger gefüllt. Bei der volumetrischen Befüllung der zuvor evakuierten Hochdrucksichtzelle mit dem Gas wurden Druck und Temperatur des Gases ca. eine Stunde nach Ende des Befüllvorgangs gemessen. Aus diesen Angaben wurde mit Hilfe der entsprechenden Zustandsgleichungen (s. Kap. 4.1.2) die Gasdichte und unter Verwendung des Zellenvolumens die eingefüllte Gasmenge berechnet. Die volumetrische Befüllung wurde für alle Gase mit Ausnahme von Kohlendioxid verwendet. Die Befüllung mit Kohlendioxid erfolgte mit der gravimetrischen Methode, allerdings nur im Hochdruckbereich.

Nach dem Befüllen mit dem Gas wird die Hochdrucksichtzelle aus dem Verdränger mit dem Lösungsmittel (der ionischen Flüssigkeit) befüllt. Dabei wird solange Lösungsmittel in die Zelle gedrückt, bis das Gas vollständig gelöst ist. Dabei wird geringfügig mehr Lösungsmittel in die Zelle gefüllt, als zur Lösung des Gases erforderlich ist. D. h. die eingefüllte Mischung aus Gas und Lösungsmittel liegt einphasig (flüssig) vor, und der Druck in der Zelle liegt über dem Löslichkeitsdruck. Mit Hilfe des Magnetrührers werden Gas- und Flüssigphase gemischt und dadurch der Lösungsvorgang beschleunigt. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustands wird der Druck stufenweise reduziert, bis erste, sehr feine Gasblasen in der Zelle beobachtet werden. Der gesuchte Löslichkeitsdruck entspricht dem nach Einstellung des Gleichgewichtes in der Zelle vorliegenden Druck. Er wird mit einem Druckaufnehmer erfaßt. Zur Überprüfung der Bestimmung des Löslichkeitsdrucks

wird der zeitliche Verlauf des Drucks während des Versuchs mit einem Schreiber registriert.

Nach Beendigung der Messung wird der Kolben im Hochdruckverdränger wieder in die Position gefahren, bei der der Druck im Verdränger 0.1 MPa beträgt. Aus der Position des Verdrängers in diesem Endzustand, der Anfangsposition und der Dichte der Flüssigkeit wird die in die Hochdrucksichtzelle eingefüllte Flüssigkeitsmenge berechnet.

Die Abbildung 7 zeigt einen typischen Druckverlauf während eines Experiments.

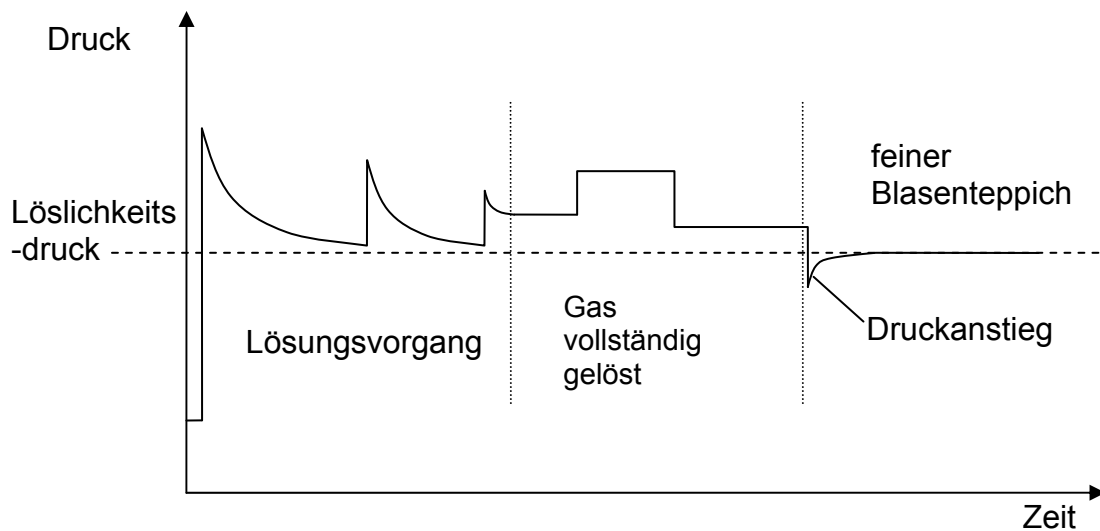


Abb. 7: Schematische Darstellung des Druckverlaufs über der Zeitspanne des Versuchs

## 4 Auswertung der Messungen

### 4.1 Umrechnung der direkten Messergebnisse

Bei einem Versuch zur Ermittlung der Löslichkeit eines Gases in einer ionischen Flüssigkeit werden folgende Messgrößen bestimmt:

- Gasdruck  $p_i$  und Gastemperatur  $t_i$  in der Versuchszelle (bei der volumetrischen Befüllung der Hochdrucksichtzelle mit dem Gas) bzw. Gasmasse  $m_i$  (bei der gravimetrischen Befüllung der Hochdrucksichtzelle mit dem Gas)
- Zellenvolumen  $V_z$
- aus der Spindelpresse verdrängtes Flüssigkeitsvolumen  $V_{IL}$
- Dichte der ionischen Flüssigkeit  $\rho_{IL}$
- Temperatur der Flüssigkeit im Verdränger  $t_{IL}$
- Löslichkeitsdruck  $p$
- Löslichkeitstemperatur  $T$

Aus diesen direkten Messgrößen werden die im Folgenden behandelten (indirekten) Größen bestimmt.

#### 4.1.1 Molalität des gelösten Gases

Als Konzentrationsmaß wird die Molalität  $m_i$  des Gases  $i$ , d. h. der Quotient aus Stoffmenge  $n_i$  in mol des gelösten Gases und der Masse  $\tilde{m}_{IL}$  in kg des Lösungsmittels verwendet:

$$m_i = \frac{n_i}{\tilde{m}_{IL}} \quad (41)$$

Die Masse des Lösungsmittels  $\tilde{m}_{IL}$  erhält man aus der Dichte  $\rho_{IL}$  des Lösungsmittels im Verdränger bei der entsprechenden Temperatur  $t_{IL}$  und dem verdrängten Volumen  $V_{IL}$  (vgl. Kap. 3.3):

$$\tilde{m}_{IL} = \rho_{IL}(t_{IL}) \cdot V_{IL} \quad (42)$$

Das Volumen der zugeführten ionischen Flüssigkeit wird aus den Positionen des Kolbens am Anfang  $x_A$  und Ende  $x_E$  der Befüllung mit Hilfe der (aus Kalibrierungsmessungen bestimmten) Verdrängerkonstante  $c_V$  berechnet



$$V_{IL} = c_V \cdot (x_E - x_A) \quad (43)$$

Die Dichte der ionischen Flüssigkeiten wurde mit einem Biegeschwinger bei Umgebungsdruck in 2 Kelvin-Schritten bestimmt (vgl. Kapitel 3 und Anhang B). Das Dichtemessgerät wird unter Verwendung zweier Referenzflüssigkeiten bekannter Dichte (hier Wasser ( $H_2O$ ) und Tetrachlorkohlenstoff ( $CCl_4$ )) kalibriert. Aus den Messwerten für die Schwingungsdauer  $\tau$  wird die Dichte  $\rho_{IL}$  mit Hilfe einer linearen Interpolation berechnet:

$$\rho_{IL}(t_{IL}) = \rho_{H_2O}(t_{IL}) + \frac{\tau_{IL}^2 - \tau_{H_2O}^2}{\tau_{CCl_4}^2 - \tau_{H_2O}^2} \cdot (\rho_{CCl_4}(t_{IL}) - \rho_{H_2O}(t_{IL})) \quad (44)$$

Der Einfluss der Temperatur  $t$  auf die Dichte  $\rho_{IL}$  wird durch ein Polynom approximiert:

$$\rho_{IL}(t_{IL}) = a_{IL} \cdot t_{IL}^2 + b_{IL} \cdot t_{IL} + c_{IL} \quad (45)$$

Die Koeffizienten  $a_{IL}$ ,  $b_{IL}$  und  $c_{IL}$  wurden im interessierenden Temperaturbereich für Wasser und Tetrachlorkohlenstoff aus Literaturwerten für die Dichte ermittelt [Blanke, 1989].

Die in die Hochdruckmesszelle eingefüllte Menge (Molzahl) des Gases wird aus der Masse des Gases  $\tilde{m}_i$  und der Molmasse  $M_i$  des Gases berechnet:

$$n_i = \frac{\tilde{m}_i}{M_i} \quad (46)$$

Die Gasmasse  $m_i$  wird für  $CO_2$  aus der Massendifferenz des Wägekondensators vor ( $m_{WK,A}$ ) und nach ( $m_{WK,E}$ ) der Befüllung bestimmt:

$$m_i = m_{WK,A} - m_{WK,E} \quad (47)$$

Die Masse  $m_g$  aller anderen verwendeten Gase wird aus der Dichte des Gases  $\rho_g$  und dem Volumen der Hochdrucksichtzelle  $V_Z$  berechnet:

$$m_i = \rho_i(T,p) \cdot V_Z(T) \quad (48)$$

Das Zellenvolumen  $V_Z$  wird bei Umgebungstemperatur  $T = T_u$  experimentell bestimmt und für alle andere Temperaturen daraus unter Verwendung von Literaturangaben zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Zellenmaterials ( $\alpha_L$ ) berechnet:

$$V_z(T) = V_z(T_u) \exp[3\alpha_L (T - T_u)] \quad (49)$$

Die Dichte des Gases wird mit Hilfe von Zustandsgleichungen berechnet (vgl. Kap. 4.1.2)

### 4.1.2 Zustandsgleichungen

Die Dichte  $\rho_i(T,p)$  eines eingefüllten Gases wird aus den beiden Meßgrößen Temperatur und Druck mit Hilfe einer thermischen Zustandsgleichung berechnet. Für die in den untersuchten ionischen Flüssigkeiten schlecht löslichen Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$ ) wird die nach dem zweiten Koeffizienten abgebrochene Virialgleichung verwendet.

Diese Virialgleichung lautet:

$$\frac{M_i \cdot p}{\rho_i \cdot R \cdot T} = 1 + B(T) \cdot \frac{p}{R \cdot T} \quad (50)$$

Der zweite Virialkoeffizient  $B(T)$  wurde mit der Methode von Hayden und O'Connell [Hayden,1975] berechnet und durch folgende empirische Temperaturfunktion approximiert:

$$\frac{B(T)}{(\text{cm}^3 / \text{mol})} = a + b \cdot \left( \frac{T_c}{T} \right)^d \quad (51)$$

Darin sind  $a$ ,  $b$  und  $d$  stoffspezifische Konstanten und  $T_c$  ist die kritische Temperatur des Gases.

Die Dichten von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Xe}$  werden mit der „ThermoFluids“-Software [Wagner, 2006] und die Dichte von  $\text{CF}_4$  mit der „REFPROP“-Software [Lemmon, 2002] berechnet, in der entsprechende Referenz-Zustandsgleichungen implementiert sind.

### 4.1.3 Löslichkeitsdruck und Fugazität

Der Löslichkeitsdruck wird mit einem kalibrierten Druckaufnehmer (in Kombination mit einem Quecksilber-Barometer) bestimmt (vgl. Kap. 3). Da der Druckaufnehmer etwas erhöht (Höhendifferenz  $h = 0.28 \text{ m}$ ) über der Zelle angebracht ist, ist der Messwert um den aus der entsprechenden Flüssigkeitssäule resultierenden Druck zu korrigieren.

$$p = p_{\text{exp}} + \rho_{\text{IL}}(t_{\text{IL}}) \cdot g \cdot h \quad (52)$$

In Gl. (52) stehen  $p$  für den Löslichkeitsdruck,  $p_{\text{exp}}$  für den mit dem Druckaufnehmer und dem Barometer gemessenen Druck und  $g$  für die Erdbeschleunigung.

Die Beschreibung der Messergebnisse mit Hilfe des erweiterten Henryschen Gesetzes erfordert die Kenntnis der Fugazität  $f_i(T,p)$  des Gases  $i$ . Da die in der vorliegenden Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten einen vernachlässigbar niedrigen Dampfdruck besitzen, besteht die Gasphase über der mit dem Gas gesättigten ionischen Flüssigkeit in erster Näherung aus dem reinen Gas. Dessen Fugazität ist das Produkt aus dem Löslichkeitsdruck und dem (temperatur- und druckabhängigen) Fugazitätskoeffizienten  $\phi_i(T,p)$ :

$$f_i(T,p) = \phi_i(T,p) \cdot p \quad (53)$$

Der Fugazitätskoeffizient wird mit Hilfe derjenigen thermischen Zustandsgleichung berechnet, die auch zur Berechnung der Gasdichten verwendet wird. Bei Verwendung der verkürzten Virialgleichung erhält man:

$$\phi_i(T,p) = \exp\left(\frac{B_i(T) \cdot p}{R \cdot T}\right) \quad (54)$$

#### 4.1.4 Löslichkeitstemperatur

Die Löslichkeitstemperatur  $T$  wird an zwei Stellen in der zur Thermostatisierung verwendeten Flüssigkeit im Mantel der Hochdrucksichtzelle gemessen. Die Anzeigen der beiden Thermometer weichen typischerweise in der Größenordnung von 0.1 K voneinander ab. Die Löslichkeitstemperatur wird als arithmetischer Mittelwert der beiden gemessenen Temperaturen bestimmt.

#### 4.2 Henrysche Konstante

Bei der Beschreibung von Gaslöslichkeiten ist die Henrysche Konstante eine wichtige Größe (vgl. Kap. 2). In der vorliegenden Arbeit wird die Henrysche Konstante auf Basis der Molalität benutzt:  $k_{\text{H},i}^{(m)}(T)$ . Sie wird aus einer Extrapolation des Quotienten aus Fugazität und Molalität des gelösten Gases auf den Druck Null bestimmt:

$$k_{H,i}^{(m)}(T) = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{f_i(T, p)}{m_i / m^0} \right) \quad (55)$$

#### 4.3 Volumetrische Überlegungen

Zur Korrelation der Messergebnisse für die Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten bei höherem Druck bzw. höherer Gas-Konzentration in der ionischen Flüssigkeit mit dem erweiterten Henryschen Gesetz (vgl. Gl. 11)

$$k_{H,i}(T) \exp\left(\frac{v_{i,IL}^\infty p}{RT}\right) \frac{m_i}{m^0} \gamma_i^* = f_i(T, p) \quad (56)$$

werden neben der Henryschen Konstante  $k_{H,i}(T)$  das partielle molare Volumen  $v_{i,IL}^\infty$  und der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i^*$  benötigt (vgl. Kap. 2). Das partielle molare Volumen  $v_{i,IL}^\infty$  kann aus einer Auswertung der bei den Gaslöslichkeitsmessungen erhaltenen volumetrischen Daten erhalten werden.

Da die Krichevsky-Kasarnovsky-Korrektur bei den hier interessierenden Drücken nur wenig vom Zahlenwert Eins abweicht, kann man sie durch folgende Approximation ersetzen:

$$\exp\left(\frac{v_{i,IL}^\infty p}{RT}\right) \approx 1 + \left(\frac{v_{i,IL}^\infty p}{RT}\right) \quad (57)$$

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i^*$  wird mit dem  $G^E$ -Ansatz von Pitzer [Pitzer, 1973] beschrieben. Dabei werden in erster Näherung nur binäre Wechselwirkungen zwischen den gelösten Gasmolekülen berücksichtigt:

$$\gamma_i^* \approx \exp\left[2\left(\frac{m_i}{m^0}\right) \cdot \beta_{ii}^{(0)}(T)\right] \quad (58)$$

Bei geringen Gaslöslichkeiten unterscheiden sich die Zahlenwerte für den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^*$  nur geringfügig von Eins. Deshalb ist auch die folgende Näherung zulässig:

$$\gamma_i^* \approx 1 + 2 \beta_{ii}^{(0)} \frac{m_i}{m^0} \quad (59)$$

Ersetzt man in dieser Gleichung die Molalität des Gases mit Hilfe des Henryschen Gesetzes:

$$\frac{m_i}{m^\circ} \approx \frac{p}{k_{H,i}(T)} \quad (60)$$

so erhält man folgende Näherung:

$$\gamma_i^* \approx 1 + 2 \beta_{i,i}^{(0)} \frac{p}{k_{H,i}(T)} \quad (61)$$

Für das Produkt aus der Krichevsky-Kasarnovsky Korrektur und dem Aktivitätskoeffizienten vom Gas gilt dann in guter Näherung (z.B. 99.7 % bei  $p = 10\text{MPa}$  und 100.0 % bei  $p = 1\text{MPa}$  für CO-Löslichkeit in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ )(s. Kap. 5.1.1):

$$\exp\left(\frac{v_{i,IL}^\infty p}{RT}\right) \gamma_i^* \approx 1 + \left(\frac{v_{i,IL}^\infty}{RT} + \frac{2\beta_{i,i}(T)}{k_{H,i}(T)}\right)p \quad (62)$$

Man erkennt, dass bei der Korrelation der Messwerte für die Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten, bei denen ein Gas in einem Lösungsmittel nur schlecht löslich ist, bei nicht allzu hohen Drücken der Einfluß des partiellen molaren Volumens des Gases  $v_{i,IL}^\infty$  nicht vom Einfluß des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{i,i}^{(0)} = 0$  getrennt werden kann. Bei der Korrelation der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Gaslöslichkeiten wurden deshalb zwei Methoden verwendet:

- Bei der ersten Methode (Methode I) wurde aus einer Auswertung der bei den Gaslöslichkeitsmessungen erhaltenen volumetrischen Daten das partielle molare Volumen des Gases bei unendlicher Verdünnung im jeweiligen Lösungsmittel  $v_{i,IL}^\infty$  bestimmt (vgl. Kap. 4.4) und der binäre Parameter  $\beta_{i,i}^{(0)}$  – falls erforderlich – an die experimentell bestimmten Löslichkeitsdrücke angepaßt. Diese Methode ist für gut lösliche Gase geeignet.
- Bei der Methode II wird folgendermaßen vorgegangen: Der binäre Wechselwirkungsparameter wird gleich Null gesetzt und allein das partielle molare Volumen des Gases bei unendlicher Verdünnung im jeweiligen Lösungsmittel aus den Meßwerten für den Löslichkeitsdruck bestimmt.

#### 4.4 Bestimmung des partiellen molaren Volumen $v_{i,IL}^\infty$

Das Volumen  $V$  der flüssigen Mischung in der Hochdrucksichtzelle im Gleichgewicht beträgt

$$V = n_{IL} \cdot V_{m,IL} + n_G \cdot V_{m,G} \quad (63)$$

Dabei stehen  $n_i$  und  $v_{m,i}$  für die Molzahl und das partielle molare Volumen der Komponente  $i$  ( $i = \text{IL}, \text{G}$ ). Nach Division durch die Masse der ionischen Flüssigkeit  $\tilde{m}_{\text{IL}}$  erhält man daraus

$$1000 \frac{V / \text{cm}^3}{\tilde{m}_{\text{IL}} / \text{g}} = 1000 \frac{V / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{M_{\text{IL}}} + \frac{m_{\text{G}}}{m^0} V_{m,\text{G}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (64)$$

Darin steht  $M_{\text{IL}}$  für die dimensionslose Molmasse der ionischen Flüssigkeit.

Man erkennt aus Gl. (64), dass aus einer Auftragung von  $1000 \frac{V / \text{cm}^3}{\tilde{m}_{\text{IL}} / \text{g}}$  über  $\frac{m_{\text{G}}}{m^0}$  das partielle molare Volumen des in der ionischen Flüssigkeit gelösten Gases bestimmt werden kann:

$$\lim_{(m_{\text{G}}/m^0) \rightarrow 0} \left[ \partial \left( \frac{1000 \cdot V / \text{cm}^3}{\tilde{m}_{\text{IL}} / \text{g}} \right) / \partial \left( \frac{m_{\text{G}}}{m^0} \right) \right]_{\text{T}} = V_{m,\text{G,IL}}^{\infty} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (65)$$

Bei nicht allzu hoher Gaslöslichkeit dürfen in der Gleichung (64) das partielle molare Volumen der ionischen Flüssigkeit durch das molare Volumen der reinen ionischen Flüssigkeit und das partielle molare Volumen des Gases durch dessen partielles molares Volumen bei unendlicher Verdünnung in der ionischen Flüssigkeit ersetzt werden. Dann erhält man aus Gl. (64):

$$1000 \frac{V / \text{cm}^3}{\tilde{m}_{\text{IL}} / \text{g}} = 1000 \frac{V_{m,\text{IL}}^{(0)} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{M_{\text{IL}}} + \frac{m_{\text{G}}}{m^0} V_{m,\text{G,IL}}^{\infty} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (66)$$

Diese Auswertung der volumetrischen Daten wurde für alle Systeme aus einer ionischen Flüssigkeit und einem darin „gut löslichen“ Gas durchgeführt.

#### 4.5 Fehlerrechnung

Ist eine Größe  $y$  von mehreren Messgrößen  $x_a$  abhängig,

$$y = y(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (67)$$

so wird der aus den Meßfehlern der Größen  $x_a$  resultierende Fehler der Größe  $y$  mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet:

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{a=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_a} \cdot \Delta x_a \right)^2} \quad (68)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung und der geschätzten Unsicherheiten  $\Delta x_a$  für die einzelnen Messgrößen wird für die hier interessierenden Größen  $y$  der jeweilige Fehler  $\Delta y$  abgeschätzt.

#### 4.5.1 Masse der ionischen Flüssigkeit

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Masse der ionischen Flüssigkeit  $\Delta \tilde{m}_{IL}$  resultiert aus Unsicherheiten der spezifischen Dichte  $\Delta \rho_{IL}$ , der Verdrängerkonstanten  $\Delta c_V$  sowie der Verschiebung des Verdrängerkolbens  $\Delta x$ :

$$\Delta \tilde{m}_{IL} = \sqrt{(c_V \cdot (x_E - x_A) \cdot \Delta \rho_{IL})^2 + (\rho_{IL} \cdot (x_E - x_A) \cdot \Delta c_V)^2 + 2 \cdot (\rho_{IL} \cdot c_V \cdot \Delta x)^2} \quad (69)$$

Der Fehler der Dichte  $\Delta \rho_{IL}$  setzt sich aus der Unsicherheit der Dichtemessung  $\Delta \rho_{\text{Messung } \rho}$  bei konstanter Temperatur und dem aus einer Unsicherheit in der Temperatur resultierenden Beitrag zusammen:

$$\Delta \rho_{IL} = \Delta \rho_{\text{Messung } \rho} + \sqrt{((a_{i,t^2} \cdot t_{IL} + b_{i,t}) \cdot \Delta t_{IL})^2} \quad (70)$$

Dabei sind  $a_{i,t^2}$  und  $b_{i,t}$  die Koeffizienten des Ansatzes zur Beschreibung des Einflusses der Temperatur auf die Dichte (vgl. Gl. (45) und Anhang B1).

Die Unsicherheit der Dichtebestimmung  $\Delta \rho_{\text{Messung } \rho}$  wird nach Angabe des Herstellers des Dichtemessgeräts auf  $0.0001 \text{ g/cm}^3$  geschätzt. Hinzu kommt ein Beitrag aus der Unsicherheit der experimentell bestimmten Temperatur bei der Messung. Diese Unsicherheit wird mit zu  $0.05 \text{ K}$  abgeschätzt. Insgesamt erhält man:

$$\Delta \rho_{\text{Messung } \rho} = \Delta \rho_{HS} + \sqrt{((a_{i,t^2} \cdot t_{\text{Messung } \rho} + b_{i,t}) \cdot \Delta t_{\text{Messung } \rho})^2} \quad (71)$$

Da die Umgebungstemperatur über den Zeitraum eines Experiments geringfügig schwanken kann und für die Temperatur der ionischen Flüssigkeit im Verdränger die an der Oberfläche des wärmeisolierten Verdrängers genommen wird, kann

angenommen werden, dass die Temperatur im Verdränger um maximal 1 K von dem gemessenen Wert abweichen kann (d. h.  $\Delta t_{\text{IL}} = 1 \text{ K}$ ).

Die Unsicherheiten  $\Delta x$  und  $\Delta c_V$  wurden aus den Ergebnissen der Kalibrierungsversuche abgeschätzt. Sie sind für die beiden in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verdränger in der Tabelle 2 angegeben.

Tab.2: Unsicherheiten in der Verdrägerkonstante  $c_V$  und bei der Ermittlung der Verschiebung  $x$  des Verdrägerkolbens

	Verdräger 1	Verdräger 2
$\Delta c_V$	0.000372 cm <sup>3</sup>	0.000077 cm <sup>3</sup>
$\Delta x$	0.01	0.1

### 4.5.2 Molalität des gelösten Gases

Für den Fehler in der Molalität des Gases in der ionischen Flüssigkeit folgt aus Gl. (41):

$$\Delta m_i = \sqrt{\left(\frac{n_i}{m_{\text{IL}}^2} \cdot \Delta m_{\text{IL}}\right)^2 + \left(\frac{1}{m_{\text{IL}}} \cdot \Delta n_i\right)^2} \quad (72)$$

Bei der gravimetrischen Befüllung der Zelle beträgt der Fehler der Molzahl  $n_i$ :

$$\Delta n_{i,\text{grav}} = \frac{\Delta m_{i,\text{grav}}}{M_i} \quad (73)$$

Der Fehler  $\Delta m_{i,\text{grav}}$  bei der Bestimmung der Masse  $m_i$  beträgt:

$$\Delta m_{i,\text{grav}} = \sqrt{(\Delta m_{\text{WK},A})^2 + (\Delta m_{\text{WK},E})^2} \quad (74)$$

Der Fehler bei der Bestimmung der Masse eines Wägekondensators wird aus den Angaben des Waagenherstellers mit  $\Delta m_{\text{WK},A} = \Delta m_{\text{WK},E} = 0.005 \text{ g}$  angenommen.

Bei der volumetrischen Befüllung der Zelle beträgt der Fehler der Molzahl  $n_i$ :



$$\Delta n_{i,\text{vol}} = \sqrt{\left(\frac{V_{\text{Zelle}}}{M_i} \cdot \Delta \rho_i\right)^2 + \left(\frac{\rho_i}{M_i} \cdot \Delta V_{\text{Zelle}}\right)^2} \quad (75)$$

Die Unsicherheit im experimentell bestimmten Zellenvolumen wird mit  $\Delta V_{\text{Zelle}} = 0.07 \text{ cm}^3$  abgeschätzt.

Der Fehler in der Dichte des Gases beträgt:

$$\Delta \rho_i = \rho_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta p_i}{p_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_i}{T_i}\right)^2} \quad (76)$$

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur in der Zelle wird mit maximal  $\Delta T = 0.1 \text{ K}$  abgeschätzt. Der Fehler im Druck wird aus den Angaben der Hersteller der Druckaufnehmer abgeschätzt. Es wurden Druckaufnehmer der Fehlerklasse 0,1 mit Messbereichen von 0.25, 0.6, 1.6, 2.5, 4.0 und 6.0 MPa verwendet. Der Fehler beträgt demnach höchstens 0.1 % des maximal zu messenden Drucks. Bei Differenzdruckaufnehmern muss zusätzlich die Unsicherheit in der Bestimmung des Umgebungsdrucks berücksichtigt werden. Der Umgebungsdruck wurde mit einem Quecksilberbarometer bestimmt. Dessen Ungenauigkeit beträgt etwa 0.0001 MPa und ist somit vernachlässigbar gering.

#### 4.5.3 Löslichkeitsdruck

Der Löslichkeitsdruck wurde ebenfalls mit Druckaufnehmern der Fehlerklasse 0,1, jedoch mit Messbereichen von 2.5, 10 und 25 MPa (25 MPa: hier nur ein Messpunkt bei 100 °C im System Xe + [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]) bestimmt. Die Genauigkeit der Druckmessung wird jedoch ebenfalls durch Schwankungen der Umgebungstemperatur beeinflusst. Diese Schwankungen bewirken Schwankungen im Volumen der sich in den Rohrleitungen zu den Druckaufnehmern befindenden Flüssigkeit und dadurch zu Schwankungen im angezeigten Druck. Aufgrund von Beobachtungen über den Zeitraum der Messungen wird diese zusätzliche Unsicherheit auf  $\Delta p_{\text{Temperatur}} = 0.01 \text{ MPa}$  abgeschätzt.

$$\Delta p_{\text{Lösl}} = \Delta p + \Delta p_{\text{Temperatur}} \quad (77)$$

#### 4.5.4 Fehler bei der Bestimmung der Henryschen Konstante

Der Fehler bei der Bestimmung der Henryschen Konstante  $\Delta k_{H,i}$  wird als Mittelwert des Fehlers des Quotienten aus Fugazität und Molalität des Gases auf einer Isothermen angenähert.

$$\Delta k_{H,i}(T, \bar{m}) = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta \frac{f_{\text{lösl}}}{\bar{m}/m^0}}{n} \quad (78)$$

Für den Fehler der Fugazität  $\Delta f_{i,\text{lösl}}$  gilt:

$$\Delta f_{i,\text{lösl}} = \sqrt{(\phi \cdot \Delta p_{\text{lösl}})^2 + (p_{\text{lösl}} \cdot \Delta \phi)^2} \quad (79)$$

Da der Fehler bei der Bestimmung des Fugazitätskoeffizienten gegenüber dem Fehler im Löslichkeitsdruck vernachlässigbar klein ist, erhält man in guter Näherung:

$$\Delta f_{i,\text{lösl}} \approx (\phi \cdot \Delta p_{\text{lösl}}) \quad (80)$$

Der Fehler im Quotienten aus Fugazität und Molalität ergibt sich zu:

$$\Delta \frac{f_{\text{lösl}}}{\bar{m}/m^0} = \sqrt{\left( \frac{1}{\bar{m}/m^0} \cdot \Delta f \right)^2 + \left( \frac{f_{\text{lösl}}}{\left( \bar{m}/m^0 \right)^2} \cdot \Delta \bar{m}/m^0 \right)^2} \quad (81)$$

Für alle untersuchten Systeme aus Gas und ionischer Flüssigkeit beträgt die Unsicherheit in der Henryschen Konstante zwischen 1 und 1.5 %. Am Beginn der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden pro Gas-IL-System und pro Isotherme jeweils acht Löslichkeitsdrücke im Bereich bis ca. 10 MPa bestimmt. In einer Auftragung des Drucks über der Gasmolalität ergibt sich bei allen untersuchten Systemen und allen untersuchten Temperaturen ein linearer Verlauf. Es wurde mit statistischen Methoden untersucht, wie sich die aus der Extrapolation bestimmten Zahlenwerte für die Henrysche Konstante verändern, wenn ein oder zwei Messpunkte (und zwar in jeder möglichen Kombination) aus dem der Extrapolation zugrundeliegenden Messwertsatz entfernt werden. Die Ergebnisse dieser Auswertungen bestätigen die oben angegebene Unsicherheit. Sie sind im Anhang C zusammengestellt.

#### 4.5.5 Fehler bei Bestimmung des partiellen molaren Volumens des in unendlicher Verdünnung in einer ionischen Flüssigkeit gelösten Gases $v_{G,IL}^{\infty}$

Um den Fehler  $\Delta v_{G,IL}^{\infty}$  bestimmen zu können, muss für jeden Messpunkt der Fehlerquotient  $\Delta\left(\frac{V_z}{m_{IL}}\right)$  berechnet werden (s. Anhang C). Dies erfolgt mit der folgenden Beziehung:

$$\Delta\left(\frac{V_z}{m_{IL}}\right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_z}{c_v \cdot \rho_{IL} \cdot (x_E - x_A)}\right)^2 + \left(\frac{-V_z \cdot \Delta \rho_{IL}}{c_v \cdot \rho_{IL}^2 \cdot (x_1 - x_2)}\right)^2 + \left(\frac{-V_z \cdot \Delta c_v}{c_v \cdot \rho_{IL}^2 \cdot (x_1 - x_2)}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{V_z \cdot \Delta x}{c_v \cdot \rho_{IL} \cdot (x_E - x_A)^2}\right)^2} \quad (82)$$

In dieser Gleichung sind alle einzelnen Unsicherheiten aus den vorhergehenden Abschnitten bekannt.

### 5. Experimentelle Ergebnisse und Modellierung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten und die Modellierung des entsprechenden binären Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichts. In diesem Kapitel werden – geordnet nach den als Lösungsmittel verwendeten ionischen Flüssigkeiten – die Ergebnisse vorgestellt und einschließlich Fehlerbetrachtung diskutiert.

#### 5.1 Löslichkeit in [bmim][PF<sub>6</sub>]

##### 5.1.1 Kohlenmonoxid (CO)

Die Löslichkeit von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>] wurde bei Temperaturen zwischen 293 und 373 K in Abständen von 20 K bei Drücken bis zu etwa 10 MPa experimentell bestimmt. Experimente bei höheren Temperaturen wurden nicht durchgeführt, da in früheren Arbeiten [Pérez-Salado et al., 2003] bei Temperaturen ab 393 K eine deutliche Zersetzung des Lösungsmittels beobachtet wurde. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei wird neben dem Druck, der zur Lösung einer bestimmten Gasmenge (ausgedrückt als Molalität des Gases in der ionischen Flüssigkeit) bei der jeweiligen Temperatur erforderlich ist, auch der Quotient aus der Fugazität und der Molalität des Gases angegeben. Darüber hinaus enthält die Tabelle auch die aus einer Fehlerrechnung (vgl. Kap. 4.5) resultierenden Angaben für die Unsicherheiten im Löslichkeitsdruck, in der Molalität des gelösten Gases und im Quotienten aus der Fugazität und der Molalität des gelösten Gases.

Die relativen Unsicherheiten für die Gaskonzentration (Molalität)  $\Delta m_{\text{CO}}$  und für den Löslichkeitsdruck  $\Delta p$  betragen zwischen 0.5 % und etwa 2 % bei den niedrigsten untersuchten Drücken. Mit steigendem Druck nimmt die relative Unsicherheit der Messwerte für den Löslichkeitsdruck von 2 % auf etwa 0.6 % bei nahezu 10 MPa ab. Die Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse aufgetragen als Isothermen in einem Druck-Molalitäts-Diagramm. CO ist in der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>] nur schlecht löslich. So wird z. B., um 0.1 mol CO in einem Kilogramm dieser ionischen Flüssigkeit zu lösen, ein Druck von ca. 6 MPa benötigt. Im untersuchten Druckbereich steigt die Löslichkeit von CO beinahe linear mit dem Druck an. Dieses

Verhalten ist typisch für die sogenannte „physikalische“ Gaslöslichkeit. Die Temperatur hat auf die Löslichkeit von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>] im untersuchten Temperaturbereich hingegen nahezu keinen Einfluss.

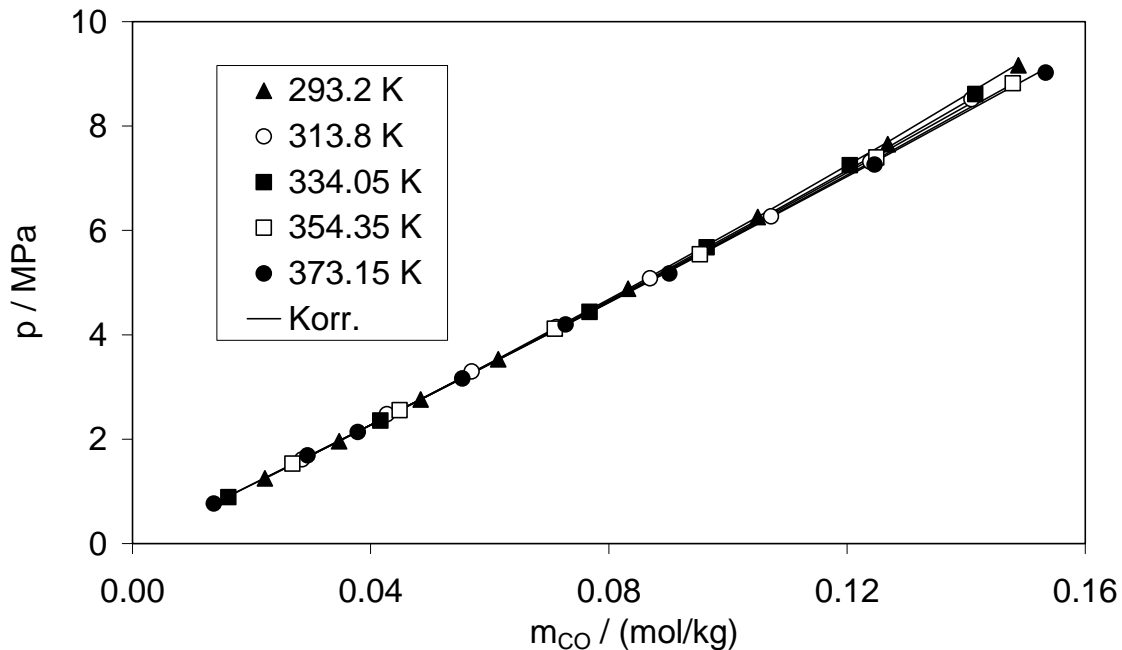


Abb. 8: Löslichkeit von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]

Da wegen des vernachlässigbar geringen Dampfdrucks von [bmim][PF<sub>6</sub>] (vgl. [6,7]) die Gasphase in erster Näherung aus reinem CO besteht, erhält man für das erweiterte Henrysche Gesetz (s. Kapitel 2):

$$k_{H,CO}(T,p) \cdot a_{CO}(T,m_{CO}) = f_{CO}(T,p) \quad (83)$$

Die Henrysche Konstante von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>] kann in einen allein von der Temperatur abhängigen (dominierenden) Anteil  $k_{H,CO}(T)$  – auch Henrysche Konstante beim Druck Null genannt – und in einen den Einfluss des Drucks korrigierenden Anteil (die sogenannte Krichevsky-Kasarnovsky-Korrektur) aufgespalten werden:

$$k_{H,CO}(T,p) = k_{H,CO}(T) \exp\left(\frac{v_{CO}^{\infty} p}{R T}\right) \quad (84)$$

Tabelle 1: CO-Löslichkeit in [bmim][PF<sub>6</sub>]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CO}}{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{(f_{CO} / m_{CO})}{\text{MPa}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{V/\tilde{m}_{[bmim][PF_6]}}{(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})}$
293.2 ± 0.1	0.02223 ± 0.00009	1.247 ± 0.028	55.80 ± 0.93	732.1 ± 3.5
	0.03469 ± 0.00011	1.960 ± 0.029	56.06 ± 0.65	732.0 ± 3.5
	0.04839 ± 0.00014	2.763 ± 0.038	56.46 ± 0.71	732.5 ± 3.5
	0.06144 ± 0.00017	3.530 ± 0.039	56.64 ± 0.64	732.9 ± 3.5
	0.08323 ± 0.00027	4.885 ± 0.045	57.55 ± 0.80	732.9 ± 3.5
	0.10500 ± 0.00031	6.258 ± 0.047	58.12 ± 0.67	733.5 ± 3.5
	0.12686 ± 0.00036	7.653 ± 0.050	58.50 ± 0.57	733.7 ± 3.5
	0.14879 ± 0.00040	9.167 ± 0.053	59.38 ± 0.51	734.1 ± 3.5
313.8 ± 0.1	0.02851 ± 0.00010	1.611 ± 0.028	56.31 ± 1.00	741.8 ± 3.5
	0.04275 ± 0.00013	2.477 ± 0.030	57.67 ± 0.71	742.7 ± 3.5
	0.05696 ± 0.00016	3.298 ± 0.039	57.51 ± 0.70	743.1 ± 3.5
	0.07117 ± 0.00019	4.147 ± 0.040	57.79 ± 0.59	743.9 ± 3.5
	0.08693 ± 0.00027	5.081 ± 0.045	57.86 ± 0.55	742.4 ± 3.5
	0.10725 ± 0.00031	6.268 ± 0.047	57.72 ± 0.47	743.3 ± 3.5
	0.12392 ± 0.00035	7.317 ± 0.049	58.18 ± 0.43	743.5 ± 3.5
	0.14092 ± 0.00038	8.515 ± 0.051	59.40 ± 0.40	744.3 ± 3.5
334.05 ± 0.1	0.01612 ± 0.00008	0.887 ± 0.027	54.99 ± 1.69	754.7 ± 3.6
	0.04165 ± 0.00012	2.357 ± 0.029	56.52 ± 0.72	751.7 ± 3.6
	0.07678 ± 0.00025	4.438 ± 0.044	57.67 ± 0.60	751.4 ± 3.6
	0.09645 ± 0.00028	5.678 ± 0.046	58.71 ± 0.51	752.1 ± 3.6
	0.12046 ± 0.00033	7.251 ± 0.049	59.98 ± 0.44	752.4 ± 3.6
	0.14156 ± 0.00038	8.612 ± 0.051	60.58 ± 0.40	752.4 ± 3.6
354.35 ± 0.1	0.02686 ± 0.00009	1.533 ± 0.028	57.15 ± 1.05	759.8 ± 3.6
	0.04487 ± 0.00013	2.556 ± 0.037	57.06 ± 0.84	760.5 ± 3.6
	0.07014 ± 0.00023	4.118 ± 0.043	58.20 ± 0.63	760.6 ± 3.6
	0.09529 ± 0.00028	5.543 ± 0.046	58.38 ± 0.51	761.6 ± 3.6
	0.12495 ± 0.00034	7.398 ± 0.049	59.49 ± 0.42	761.6 ± 3.6
	0.14783 ± 0.00039	8.820 ± 0.052	60.01 ± 0.38	760.7 ± 3.6
373.15 ± 0.1	0.01365 ± 0.00007	0.768 ± 0.026	56.31 ± 1.96	768.8 ± 3.7
	0.02942 ± 0.00009	1.690 ± 0.028	57.56 ± 0.96	769.1 ± 3.7
	0.03785 ± 0.00011	2.137 ± 0.029	56.63 ± 0.78	768.8 ± 3.7
	0.05541 ± 0.00015	3.165 ± 0.038	57.40 ± 0.71	769.4 ± 3.7
	0.07275 ± 0.00023	4.199 ± 0.043	58.07 ± 0.62	769.3 ± 3.7
	0.09017 ± 0.00026	5.173 ± 0.045	57.81 ± 0.52	770.2 ± 3.7
	0.12464 ± 0.00034	7.262 ± 0.049	58.89 ± 0.42	769.3 ± 3.7
	0.15337 ± 0.00072	9.023 ± 0.070	59.62 ± 0.54	770.9 ± 3.7

Da die Konzentration von [bmim][PF<sub>6</sub>] in der Dampfphase vernachlässigbar klein ist, wird für diese Extrapolation nur die Fugazität von reinem gasförmigen CO bei der Temperatur T und dem Löslichkeitsdruck p benötigt. Daraus ergibt sich für die Fugazität von CO:

$$f_{\text{CO}}(T,p) = p \phi_{\text{CO}}(T,p) \quad (85)$$

Der Fugazitätskoeffizient  $\phi_{\text{CO}}(T,p)$  wird mit der nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung berechnet:

$$\phi_{\text{CO}}(T,p) = \exp \left[ \frac{B_{\text{CO,CO}} p}{RT} \right] \quad (86)$$

Der Einfluss der Temperatur auf den zweiten Virialkoeffizienten  $B_{\text{CO,CO}}$  wird mit einer empirischen Beziehung ausgedrückt:

$$\frac{B_{\text{CO,CO}}}{\text{cm}^3 / \text{mol}} = 37.59 - 155.15 \left( \frac{133}{T/\text{K}} \right)^{1.5}$$

Die Koeffizienten dieser Beziehung wurden aus einer Anpassung an experimentellen von Hayden und O'Connell [1975] ausgewählte Messwerte für den zweiten Virialkoeffizienten im interessierenden Temperaturbereich erhalten.

Die Abbildungen 9a bis 9e zeigen für die fünf untersuchten Temperaturen den Quotienten  $f_{\text{CO}}/(m_{\text{CO}}/m^\circ)$  mit den geschätzten Unsicherheiten gegen den Löslichkeitsdruck aufgetragen und die lineare Extrapolation auf den Druck Null, welche die Henrysche Konstante  $k_{\text{H,CO}}(T)$  liefert. Die Zahlenwerte für  $k_{\text{H,CO}}(T)$  sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Unsicherheit dieser Zahlenwerte wurde durch wiederholte Auswertungen, bei denen systematisch jeweils ein bzw. zwei Messwerte bei der linearen Extrapolation vernachlässigt wurden, zu etwa 1.5 % abgeschätzt.

Tabelle 2: Henrysche Konstanten und die partielle molare Volumina in unendlicher Verdünnung für die CO-Löslichkeit in [bmim][PF<sub>6</sub>]

T/K	$k_{\text{H,CO}}(T)$	$v_{\text{CO,[bmim][PF}_6\text{]}}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol})$
aus Gaslöslichkeitsmessungen ( $\beta_{i,i}^{(0)} = \mu_{i,i} = 0$ )		
293.2	$55.20 \pm 0.78$	$20.2 \pm 10.0$
313.8	$56.02 \pm 0.68$	$21.4 \pm 10.0$
334.05	$54.85 \pm 0.93$	$22.5 \pm 10.0$
354.35	$55.81 \pm 0.75$	$23.6 \pm 10.0$
373.15	$56.00 \pm 0.73$	$24.7 \pm 10.0$

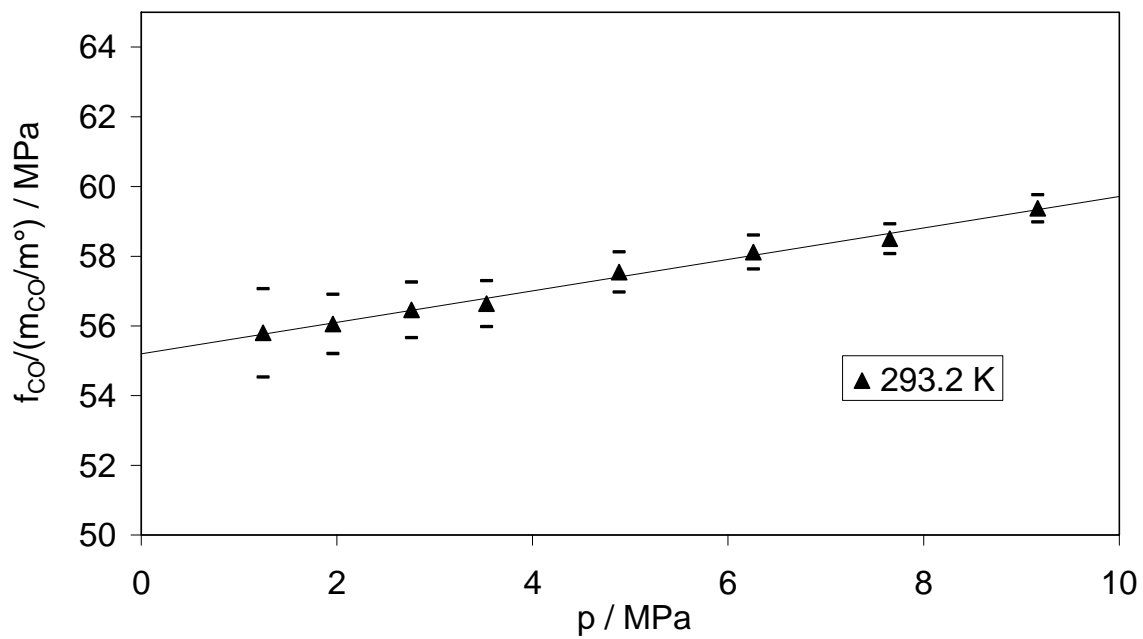


Abb. 9a: CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,CO}}(T)$  bei 293.2 K

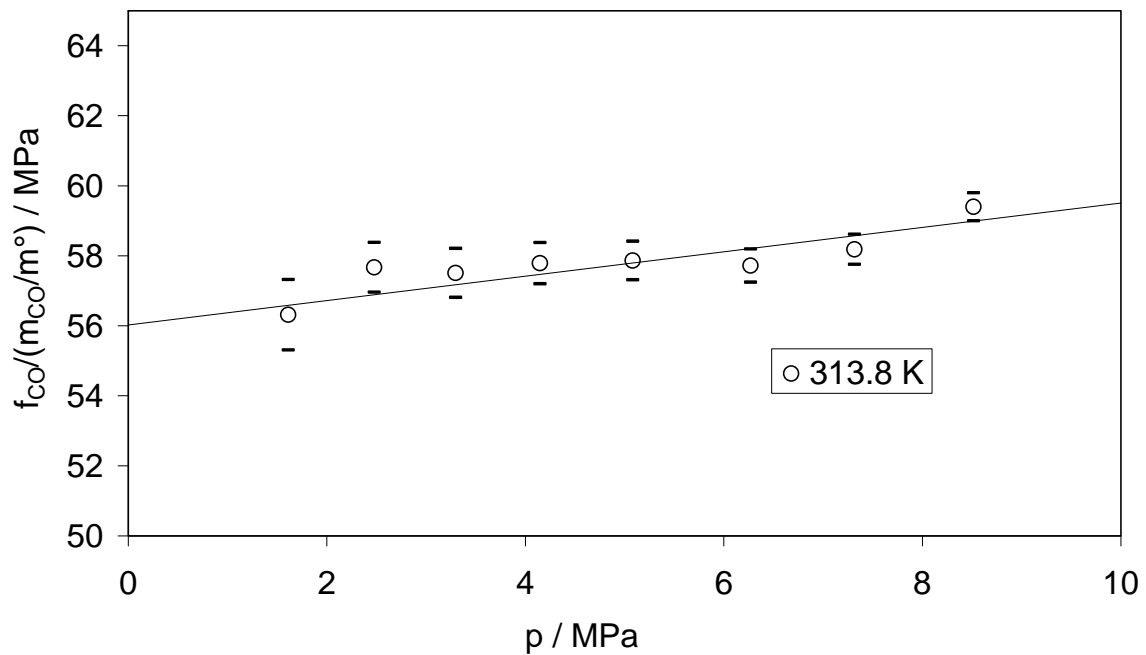


Abb. 9b: CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,CO}}(T)$  bei 313.8 K



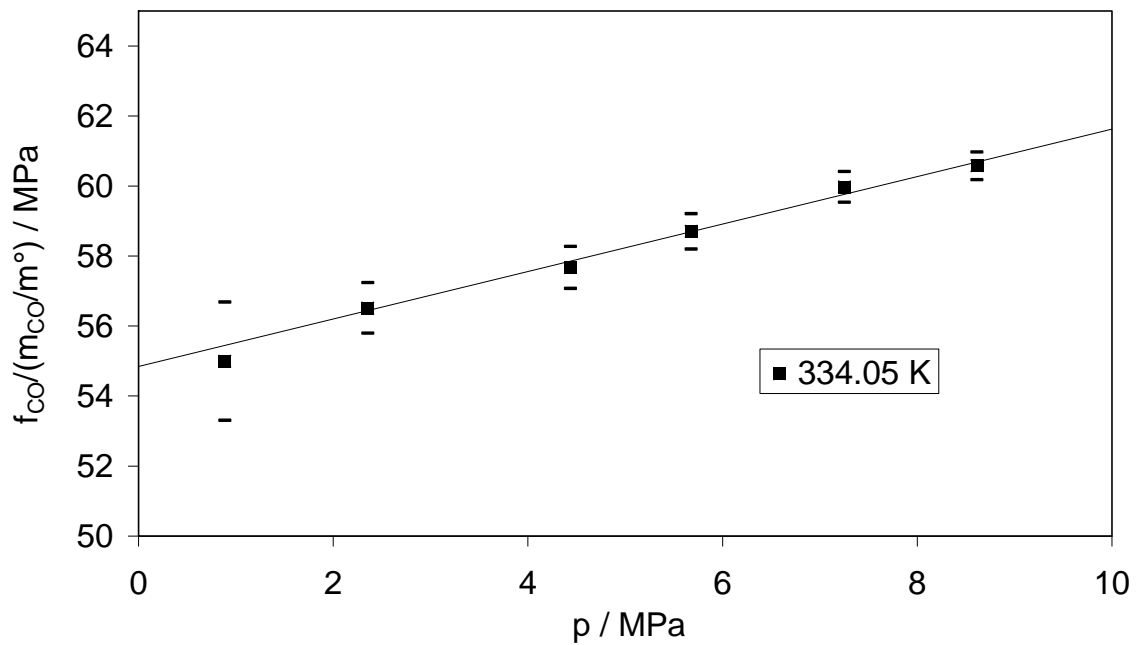


Abb. 9c: CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,CO}}(T)$  bei 334.05 K

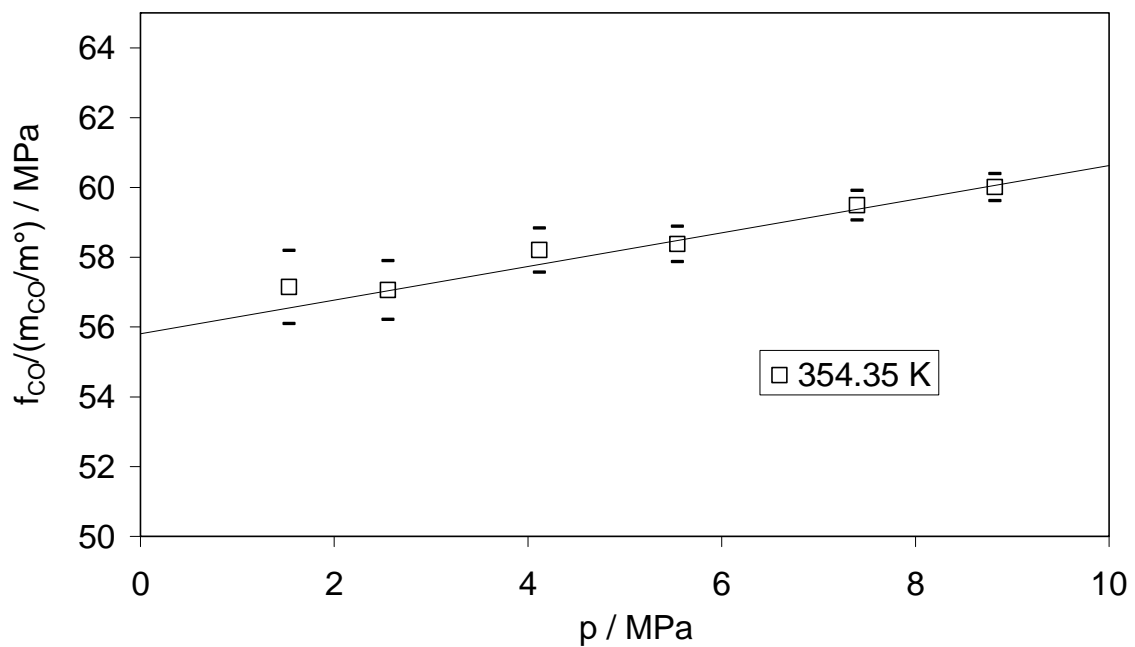


Abb. 9d: CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,CO}}(T)$  bei 354.35 K

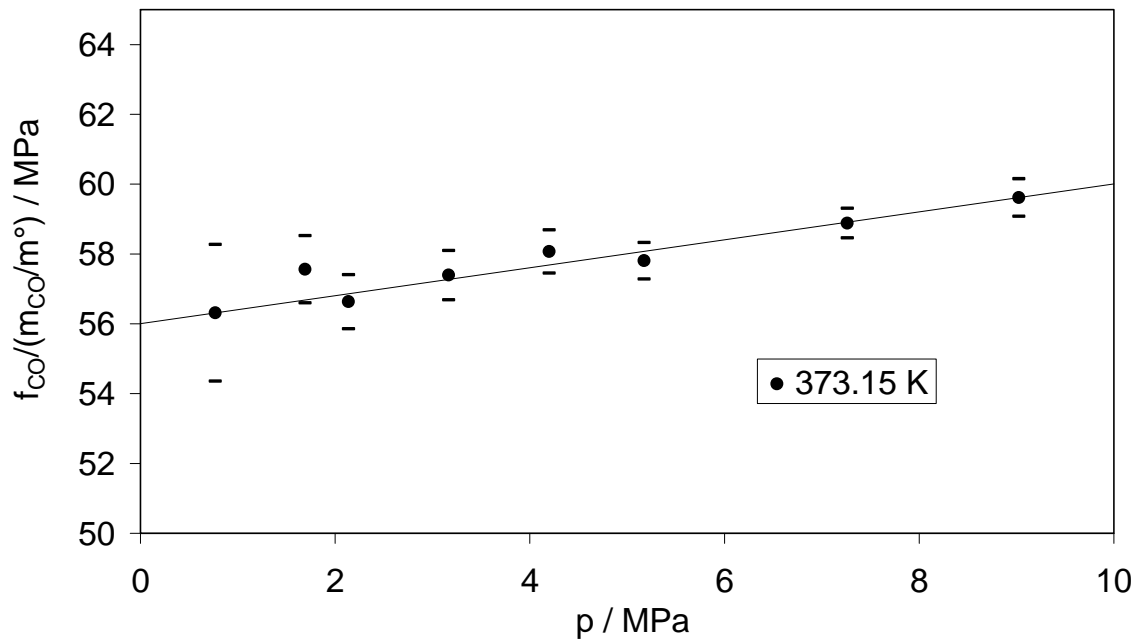


Abb. 9e: CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,CO}}(T)$  bei 373.15 K

Die in der Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse für die Henrysche Konstante  $k_{\text{H,CO}}(T)$  (auf der Molalitätskala) von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>] können innerhalb der geschätzten Unsicherheit durch

$$\ln(k_{\text{H,CO}} / \text{MPa}) = 4.077 - 19.4 / (T / \text{K})$$

wiedergegeben werden (vgl. Abbildung 10).

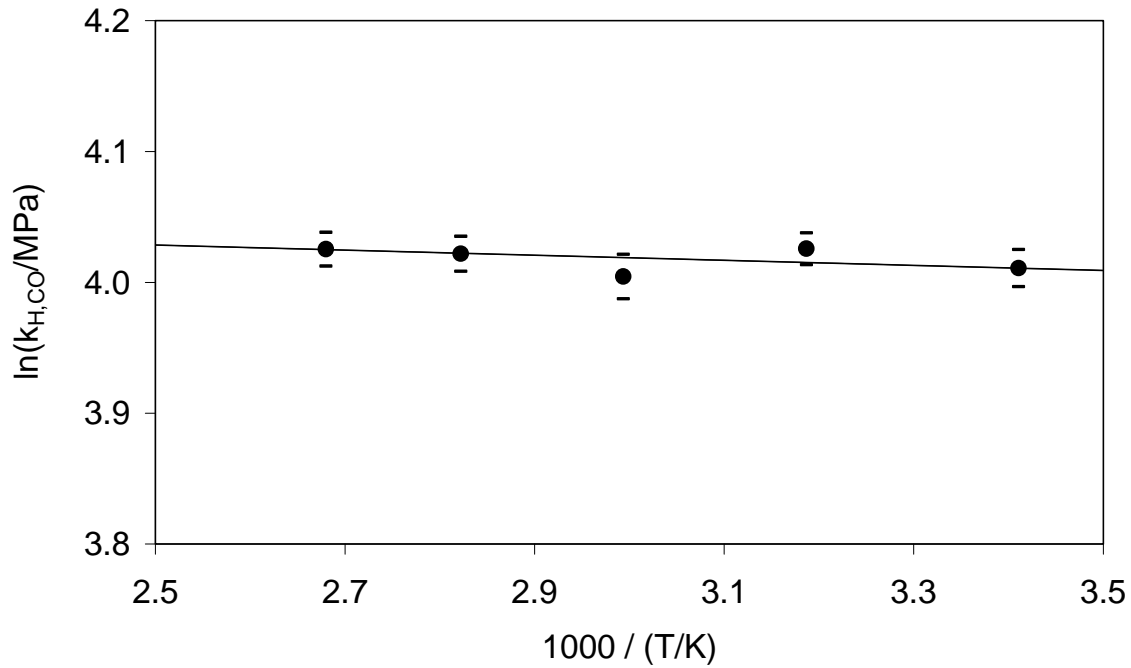


Abb. 10: Löslichkeit von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,CO}(T)$  von der Temperatur

Aus der Henryschen Konstante  $k_{H,CO}(T)$  von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>] (auf der Molalitätskala) lassen sich mit Hilfe allgemeingültiger thermodynamischer Beziehungen die beim Transfer von CO aus der Gasphase (bei der Temperatur  $T$  und dem Standarddruck  $p^\circ$ ) in die ionische Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>] auftretenden Änderungen der molaren Gibbs-Energie  $\Delta_{L\ddot{o}sl}G$ , der molaren Enthalpie  $\Delta_{L\ddot{o}sl}H$  und der molaren Entropie  $\Delta_{L\ddot{o}sl}S$  berechnen:

$$\Delta_{L\ddot{o}sl}G = RT \ln(k_{H,i}(T,p)/p^\circ) \quad (87)$$

$$\Delta_{L\ddot{o}sl}H = R \left( \frac{\partial \ln(k_{H,i}(T,p)/p^\circ)}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (88)$$

$$\Delta_{L\ddot{o}sl}S = (\Delta_{L\ddot{o}sl}H - \Delta_{L\ddot{o}sl}G)/T \quad (89)$$

$$\Delta_{L\ddot{o}sl}C_p = \left( \frac{\partial \Delta_{L\ddot{o}sl}H}{\partial T} \right)_p \quad (90)$$

Man erhält aus den Gl. 87 bis 90 beim Standardzustand ( $T^\circ = 298.15 \text{ K}$ ,  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ )

$$\Delta_{\text{Lös}} G^{\circ} = 15.655 (\pm 0.035) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H^{\circ} = -0.16 (\pm 0.31) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S^{\circ} = -53.0 (\pm 1.1) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_p^{\circ} = 0 \text{ J/(mol K)}.$$

Die Abbildung 11 zeigt die Auswertung der volumetrischen Daten aus den Gaslöslichkeitsmessungen. Für das partielle molare Volumen  $v_{\text{CO,bmimPF}_6}^{\infty}$  wurden Zahlenwerte zwischen ca. 20 cm<sup>3</sup>/mol bei 293 K und etwa 25 cm<sup>3</sup>/mol bei 373 K bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben. Sie lassen sich durch die empirische Beziehung (Methode II) (s. Kap.4.3)

$$v_{\text{CO,bmimPF}_6}^{\infty} / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 3.8 + 0.056 \cdot (T/\text{K})$$

korrelieren.

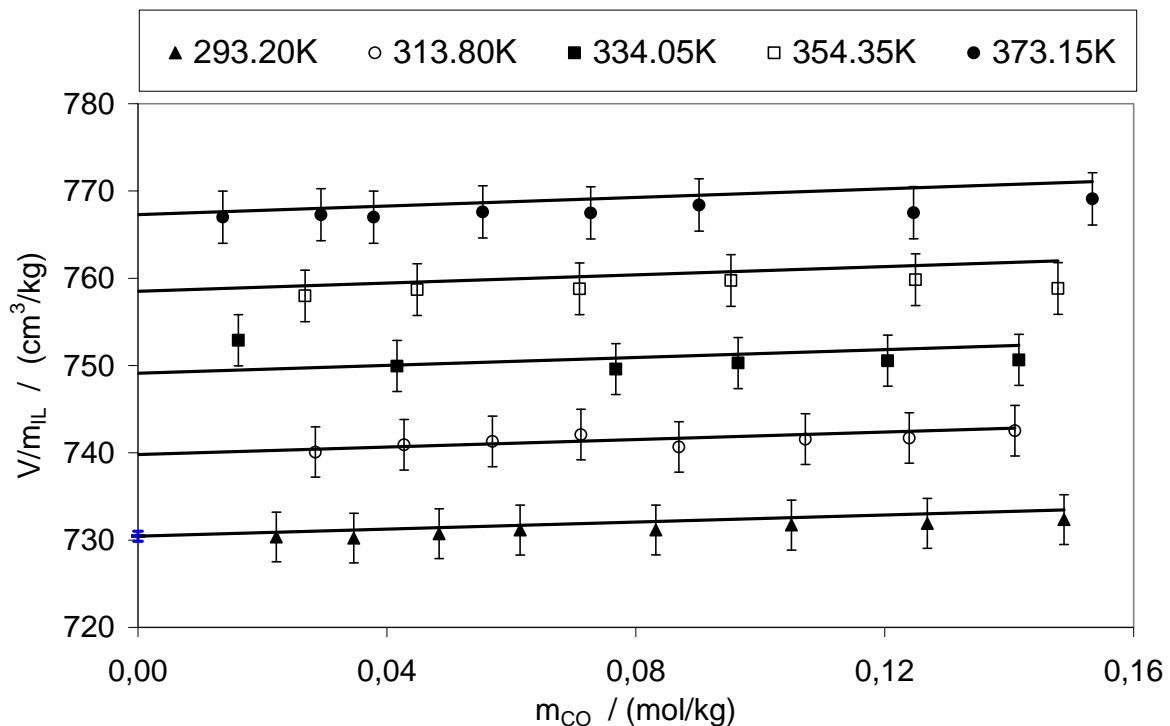


Abb. 11: CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Vergleich von Vorhersagen (Kurven) für das Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Punkte).

Die in der Abbildung 11 gezeigte Darstellung liefert auf der Ordinate (bei  $m_{\text{Gas}} = 0$ ) das molare Volumen der reinen ionischen Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur. In der Tabelle B1.5 im Anhang B sind die so erhaltenen Zahlenwerte mit den Messwerten (vgl. Tabelle B1.6 im Anhang B) verglichen.

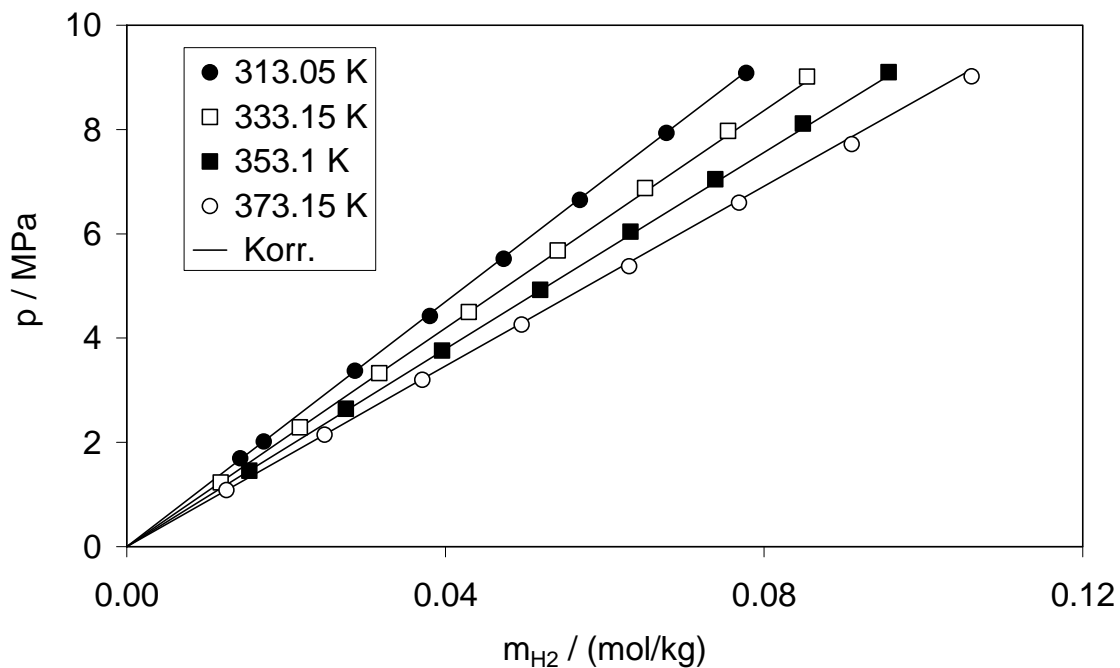
Die Unterschiede zwischen nach Methode II ausgerechneten und aus der Auswertung der volumetrischen Daten bestimmten  $v_{\text{CO,bmimPF}_6}^{\infty}$  liegen innerhalb der Messunsicherheit (s. Abb. 11).

Bereits allein mit der Krichevsky-Kasarnovsky Korrektur (d. h. unter Vernachlässigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{CO,CO}}^{(0)}$ ) gelingt eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]. Die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 0.028 MPa (0.6 %). Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 8 ersichtlich. Für diese Kombination aus Gas und Lösungsmittel wurden deshalb keine weiteren Auswertungen (nach der Methode I) vorgenommen.

Aus diesem Grund werden auch die anderen Systeme mit schlecht löslichen Gasen in derselben Art und Weise modelliert. Ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur ist in Kap. 6 (Abb. 66).

### 5.1.2 Wasserstoff (H<sub>2</sub>)

Die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>] wurde bei Temperaturen von 313 bis 393 K in Abständen von jeweils 20 K und Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C1 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 12 analog zum vorigen System (Abb. 8) dargestellt. Die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>] ist ausgesprochen gering. Die geringe Löslichkeit zeigt sich dadurch, dass z. B. in 1 kg [bmim][PF<sub>6</sub>] bei  $T = 313$  K und  $p = 2$  MPa nur 0.017 mol H<sub>2</sub>, (das entspricht 0.034 g H<sub>2</sub>) gelöst werden. Wie bei sehr schlecht löslichen Gasen üblich, nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu. Sie beträgt bei  $T = 393$  K und  $p = 2$  MPa 0.023 mol H<sub>2</sub> (das entspricht 0.046 g H<sub>2</sub>) pro Kilogramm [bmim][PF<sub>6</sub>].

Abb. 12: Löslichkeit von  $H_2$  in  $[bmim][PF_6]$ 

Die Dichten und Fugazitätskoeffizienten  $\phi_{H_2}(T, p)$  von  $H_2$  werden mit der nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung berechnet. Der Einfluß der Temperatur auf den zweiten Virialkoeffizienten  $B_{H_2, H_2}$  wird mit einer empirischen Beziehung ausgedrückt:

$$\frac{B_{H_2, H_2}}{\text{cm}^3 / \text{mol}} = 19.08 - 65.39 \left( \frac{43.6}{T / \text{K}} \right)^{1.37}$$

Die Koeffizienten dieser Beziehung wurden wie für CO aus einer Anpassung an experimentellen Daten, die von Hayden und O'Connell [1975] für den interessierenden Temperaturbereich empfohlen wurden erhalten.

Die Bestimmung der Henryschen Konstante zeigt die Abbildung 13. Die Henrysche Konstante ist in der Tabelle C17 zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H, H_2}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung 14 dargestellt.

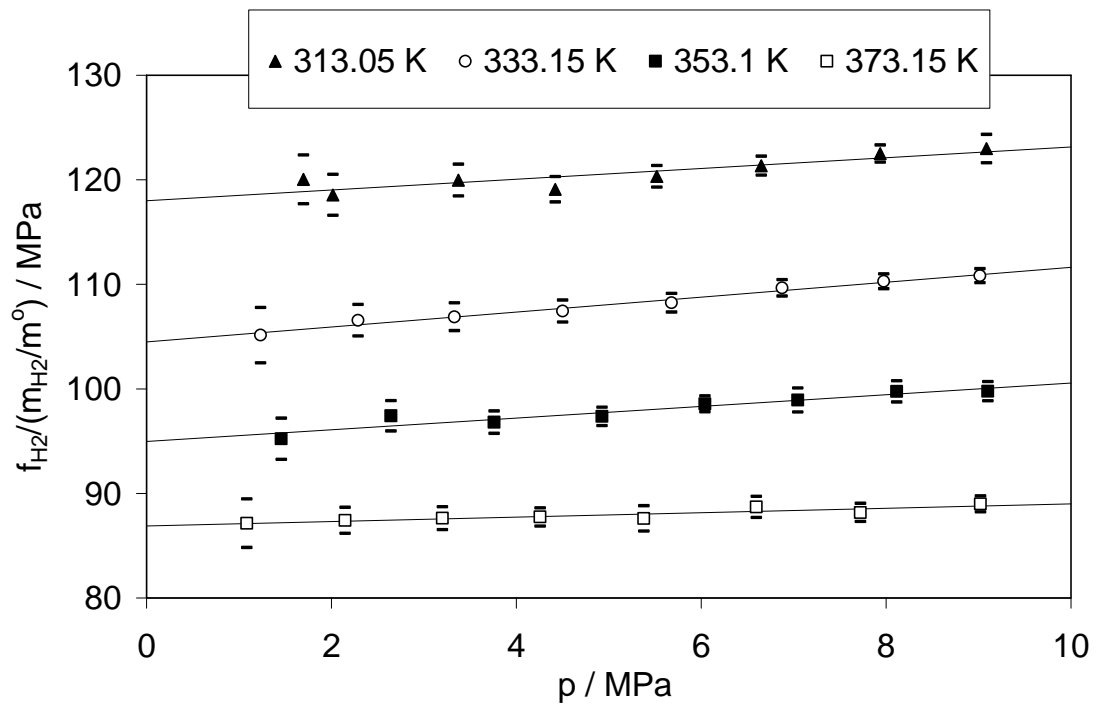


Abb. 13: H<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{H,H_2}(T)$

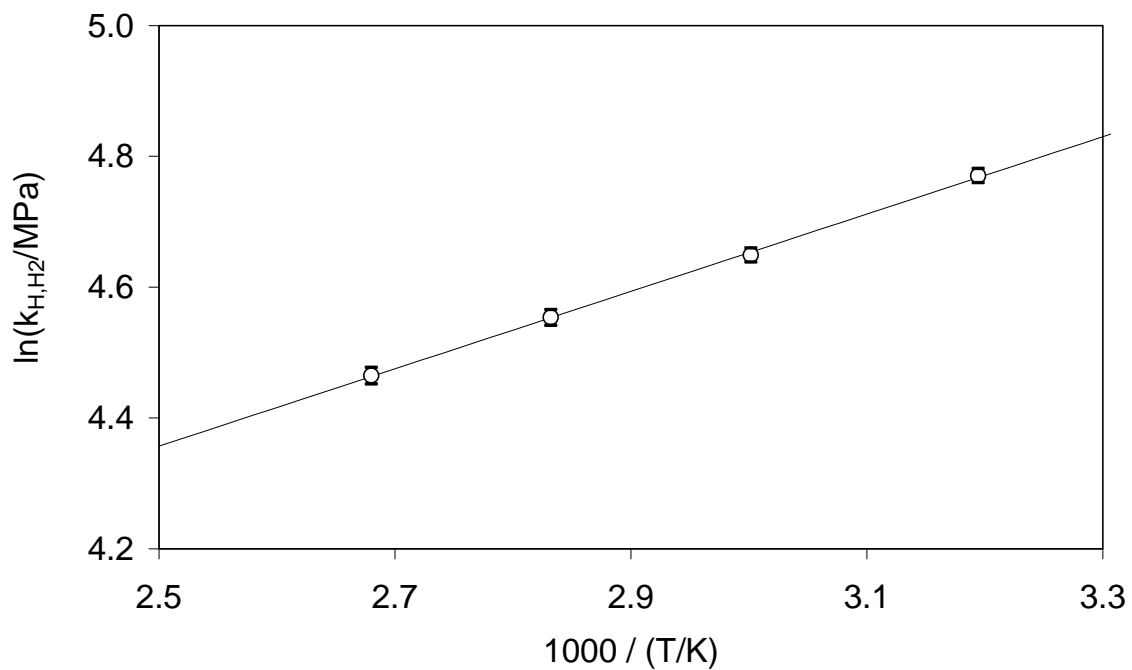


Abb. 14: H<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,H_2}(T)$  von der Temperatur

Die Unsicherheiten wurden wie im vorigen Abschnitt beschrieben berechnet. Im Rahmen dieser Unsicherheit kann die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H},\text{H}_2} / \text{MPa}) = 2.8785 + 591.4 / (T / \text{K})$$

Man erhält ferner für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G^\circ = 17.762 (\pm 0.030) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H^\circ = 4.92 (\pm 0.40) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S^\circ = -43.1 (\pm 1.3) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_p^\circ = 0 \text{ J/(mol K)}.$$

Die Abbildung 15 zeigt die Auswertung der volumetrischen Daten aus den Gaslöslichkeitsmessungen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle C1 angegeben. Wie bei der Löslichkeit von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>] wird das partielle molare Volumen  $v_{\text{H}_2, \text{bmimPF}_6}^\infty$  nach Methode II bestimmt und mit Ergebnissen aus den volumetrischen Daten verglichen. Die Anpassung liefert:

$$v_{\text{H}_2, \text{bmimPF}_6}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 13.7.$$

Die Unterschiede zwischen nach Methode II berechneten und aus der volumetrischen Auswertung bestimmten Daten für  $v_{\text{H}_2, \text{bmimPF}_6}^\infty$  liegen (mit Ausnahme zweier Werte im Hochdruckbereich bei 373 K) innerhalb der Messunsicherheit (s. Abb. 15).

Unter Vernachlässigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{H}_2, \text{H}_2}^{(0)}$  gelingt erwartungsgemäß eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]. Die mittlere relative Abweichung zwischen den Messwerten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 0.66 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 12 ersichtlich.



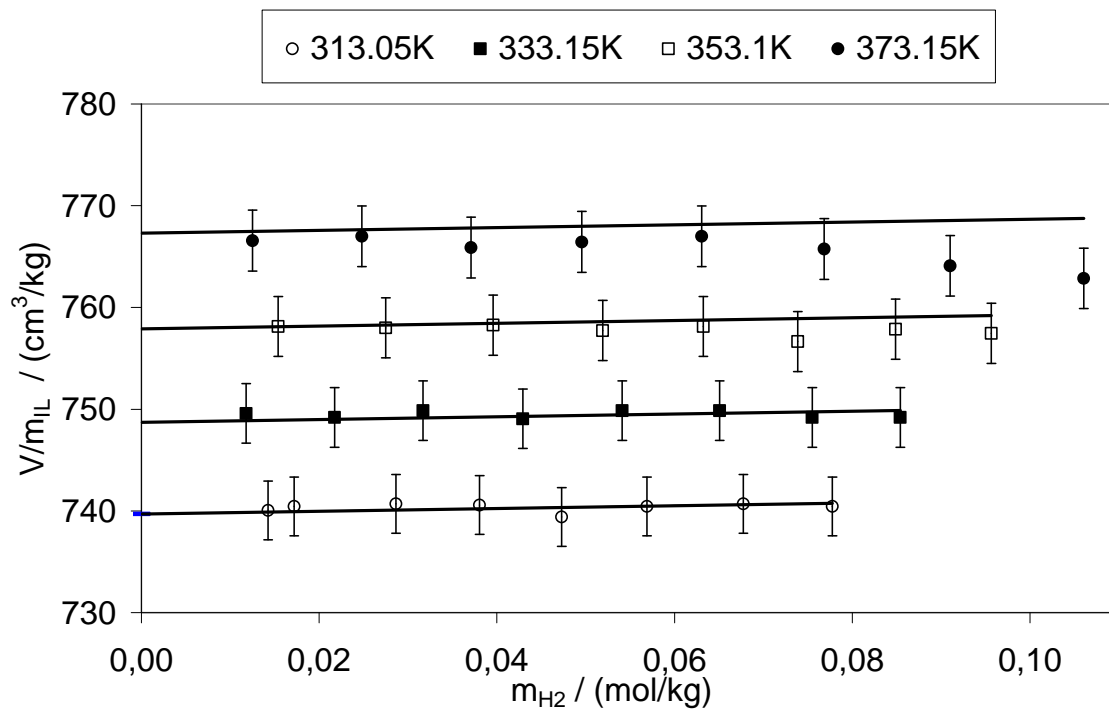


Abb. 15:  $H_2$  in  $[bmim][PF_6]$ : Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Punkte).

### 5.1.3 Sauerstoff ( $O_2$ )

Die Löslichkeit des ebenfalls schwer löslichen Gases  $O_2$  in  $[bmim][PF_6]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 373 K in Abständen von jeweils 20 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse befinden sich in der Tabelle C2 im Anhang C, und sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Temperatur hat auf das Löslichkeitsverhalten im untersuchten Temperaturbereich fast keinen Einfluss. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit besonders im Hochdruckbereich geringfügig zu. Bei  $p = 2$  MPa werden in 1 kg  $[bmim][PF_6]$  im Bereich von 293 bis 373 K lediglich etwa 0.039 mol  $O_2$  (das entspricht 1.24 g  $O_2$ ) gelöst.

Die Dichten und Fugazitätskoeffizienten  $\phi_{O_2}(T, p)$  von  $O_2$  werden in derselben Art und Weise wie für  $H_2$  berechnet. Der Einfluss der Temperatur auf den zweiten Virialkoeffizient  $B_{O_2, O_2}$  wurde durch folgende empirische Beziehung ausgedrückt:

$$\frac{B_{\text{O}_2, \text{O}_2}}{\text{cm}^3 / \text{mol}} = 12.4 - 91.7 \left( \frac{154.8}{T/\text{K}} \right)^{1.85}$$

Die Koeffizienten dieser Beziehung wurden analog zu CO aus einer Anpassung nach der Methode von Hayden und O'Connell [1975] erhalten.

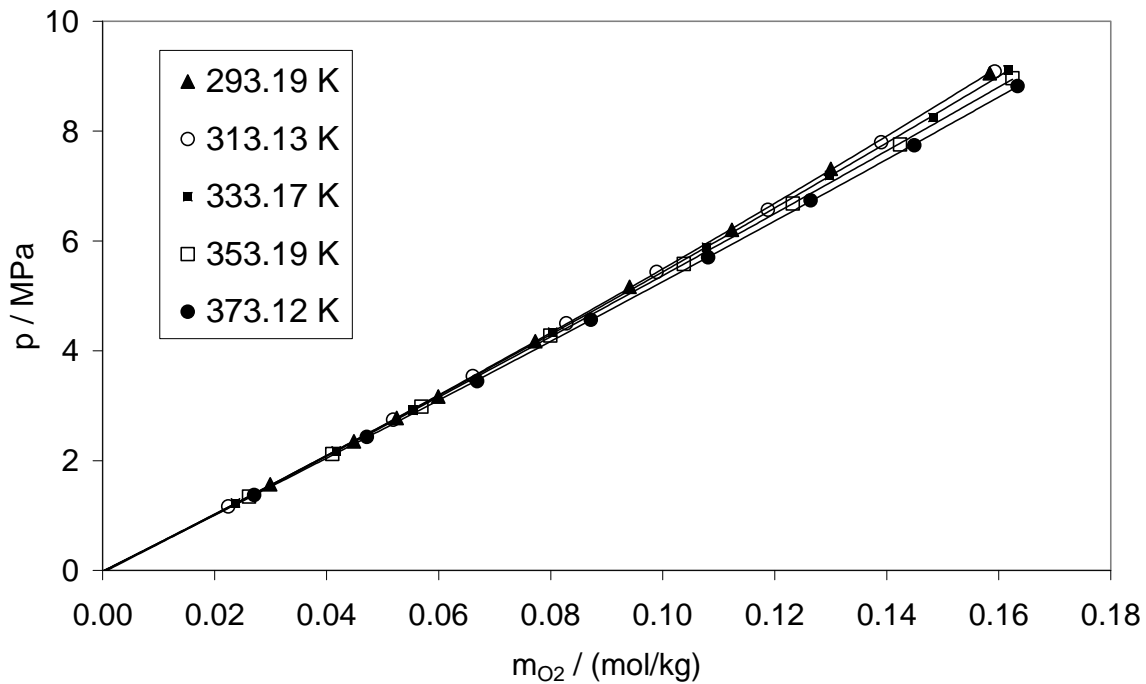


Abb. 16: Löslichkeit von O<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]

Die Extrapolationen zur Bestimmung der Henryschen Konstanten befinden sich in den Abbildungen 17a bis 17e. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C17 zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H}, \text{O}_2}(T)$  von der Temperatur ist in Abbildung 18 dargestellt.

Die Unsicherheiten wurden wie zuvor (im Abschnitt über die Löslichkeit von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]) beschrieben berechnet. Innerhalb des Fehlerbereichs können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H}, \text{O}_2} / \text{MPa}) = 3.868 + 20.8 / (T / \text{K})$$

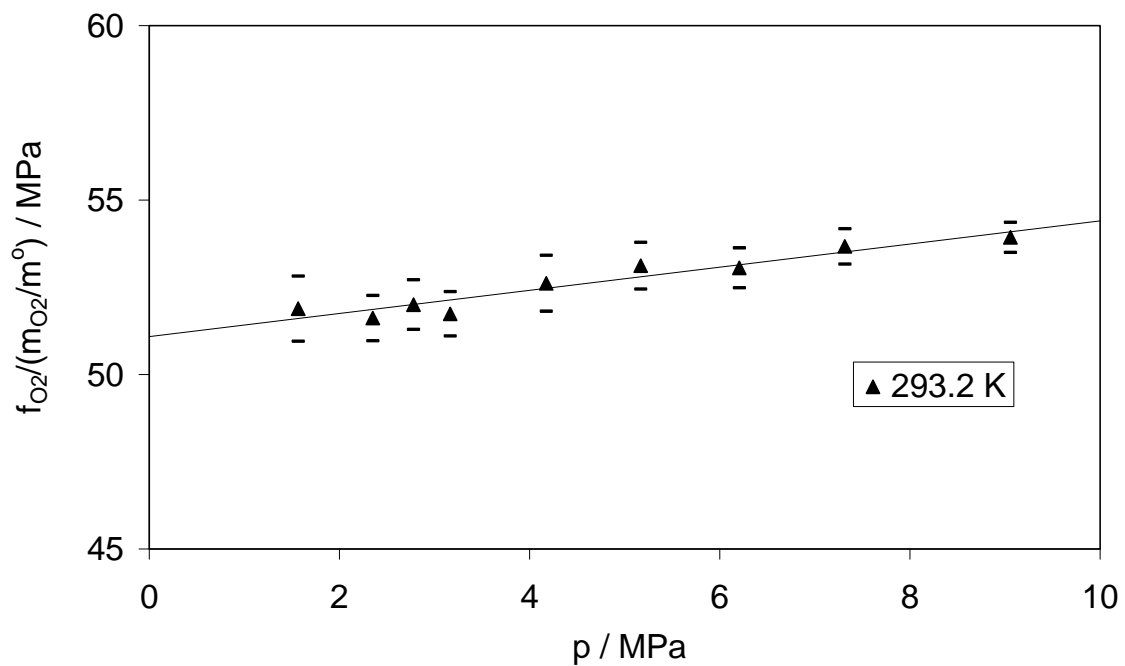


Abb. 17a:  $O_2$  in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ : Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{H,O_2}(T)$  bei  $293.2 \text{ K}$

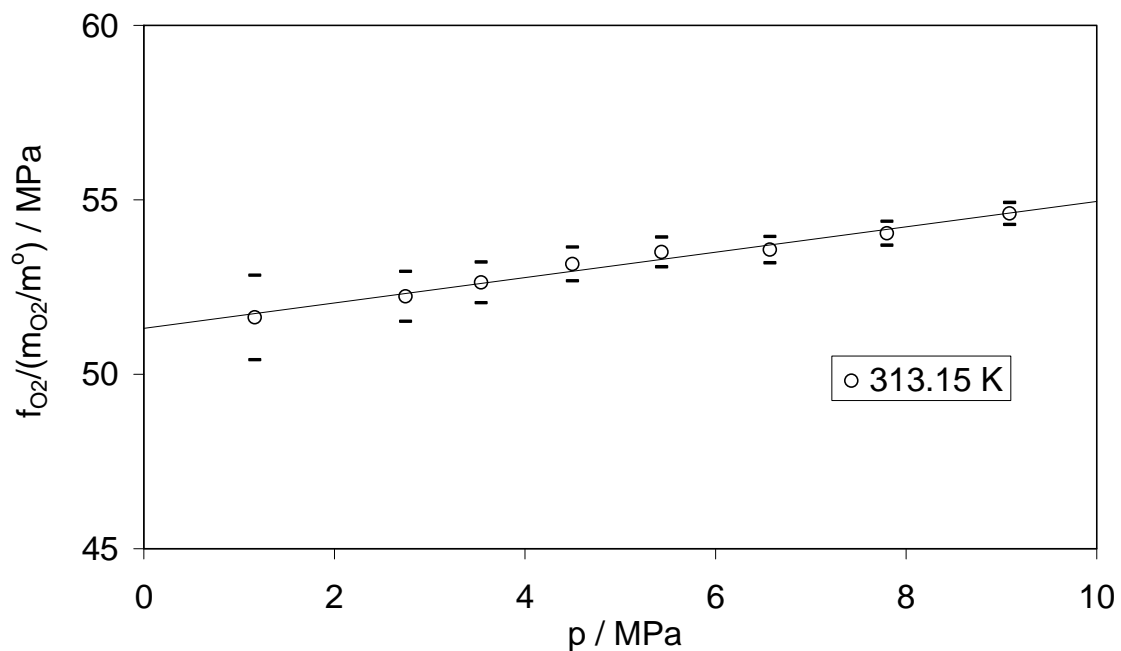


Abb. 17b:  $O_2$  in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ : Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{H,O_2}(T)$  bei  $313.15 \text{ K}$

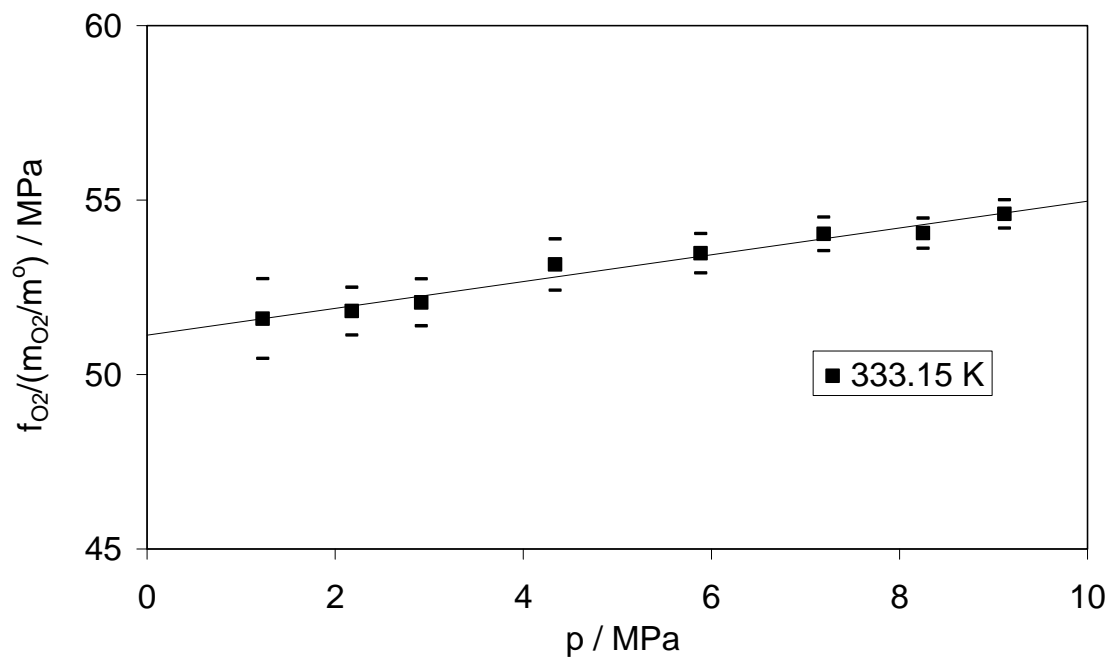


Abb. 17c:  $O_2$  in  $[bmim][PF_6]$ : Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{H,O_2}(T)$  bei 333.15 K

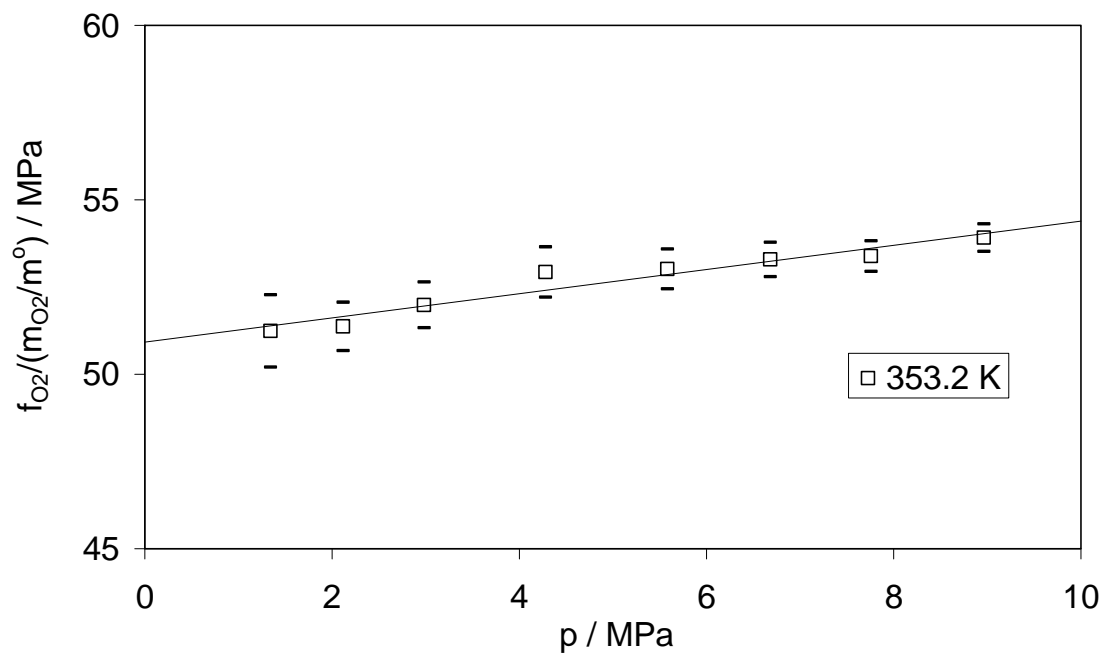


Abb. 17d:  $O_2$  in  $[bmim][PF_6]$ : Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{H,O_2}(T)$  bei 353.2 K

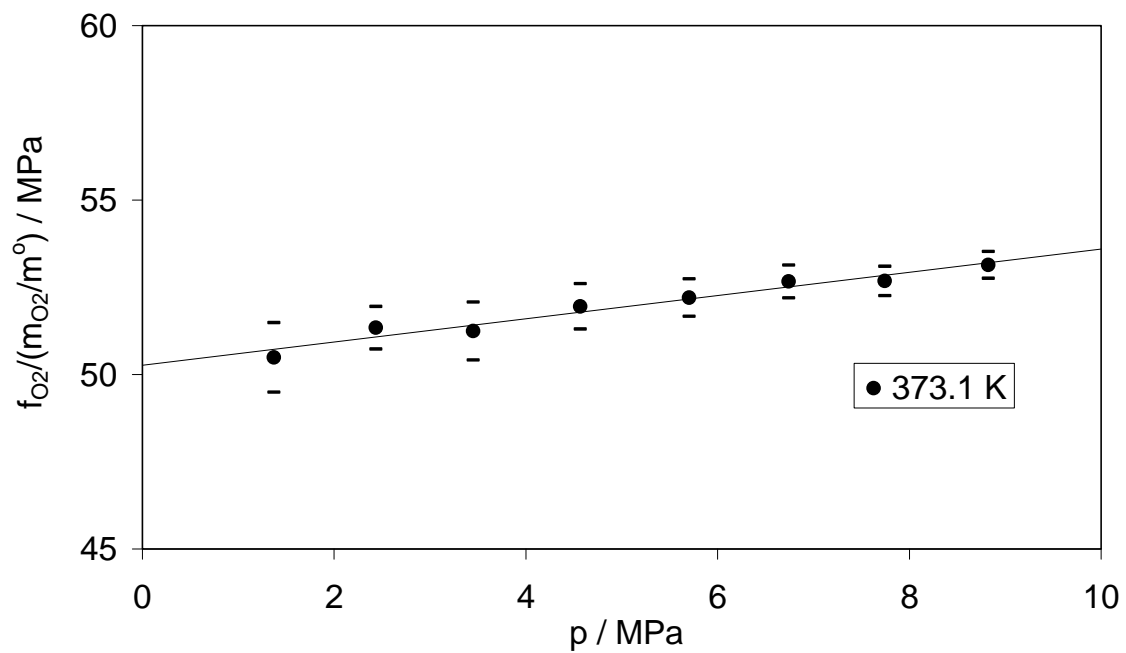


Abb. 17e: O<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten  $k_{H,O_2}(T)$  bei 373.1 K

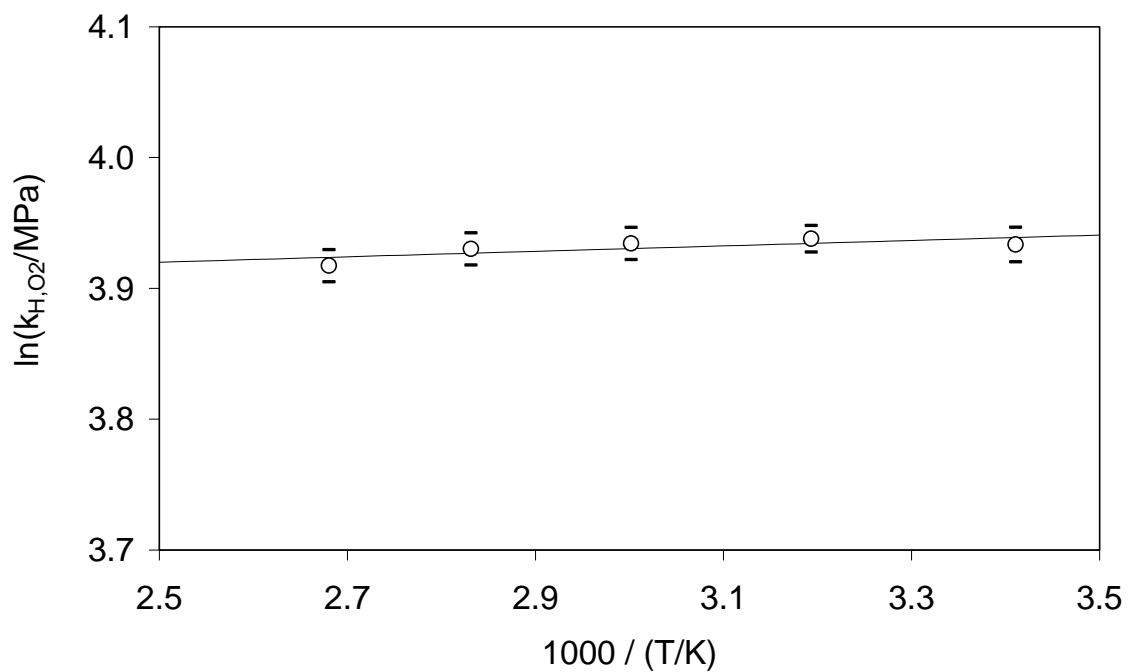


Abb. 18: Löslichkeit von O<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,O_2}(T)$  von der Temperatur

Daraus erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G^\circ = 15.471 (\pm 0.030) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H^\circ = 0.16 (\pm 0.25) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S^\circ = -51.3 (\pm 0.8) \text{ J/(mol K)}$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_p^\circ = 0 \text{ J/(mol K)}.$$

Die Abbildung 19 zeigt die Auswertung der volumetrischen Daten aus den Gaslöslichkeitsmessungen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle C2 angegeben. Analog zur CO-Löslichkeit in [bmim][PF<sub>6</sub>] wird das partielle molare Volumen  $v_{\text{O}_2, \text{bmimPF}_6}^\infty$  nach Methode II angepasst und mit den Ergebnissen aus den volumetrischen Daten verglichen. Diese Ergebnisse lassen sich durch die empirische Beziehung

$$v_{\text{O}_2, \text{bmimPF}_6}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = -472.8 + 2.925 \cdot (T/\text{K}) - 4.322 \cdot 10^{-3} \cdot (T/\text{K})^2$$

korrelieren.

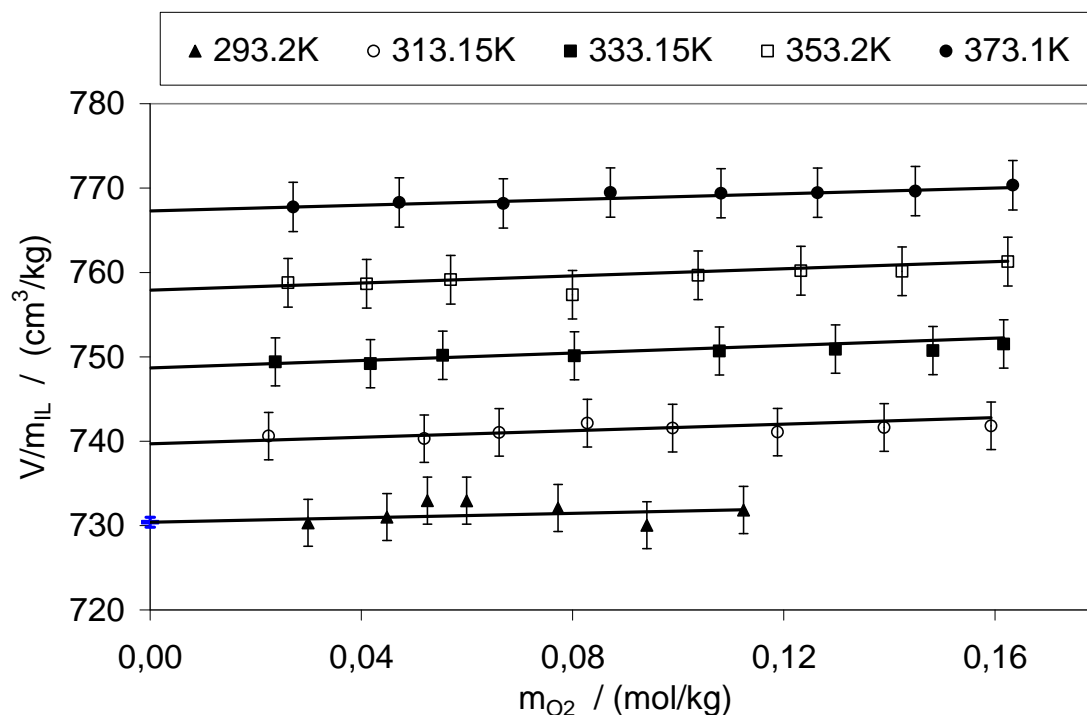
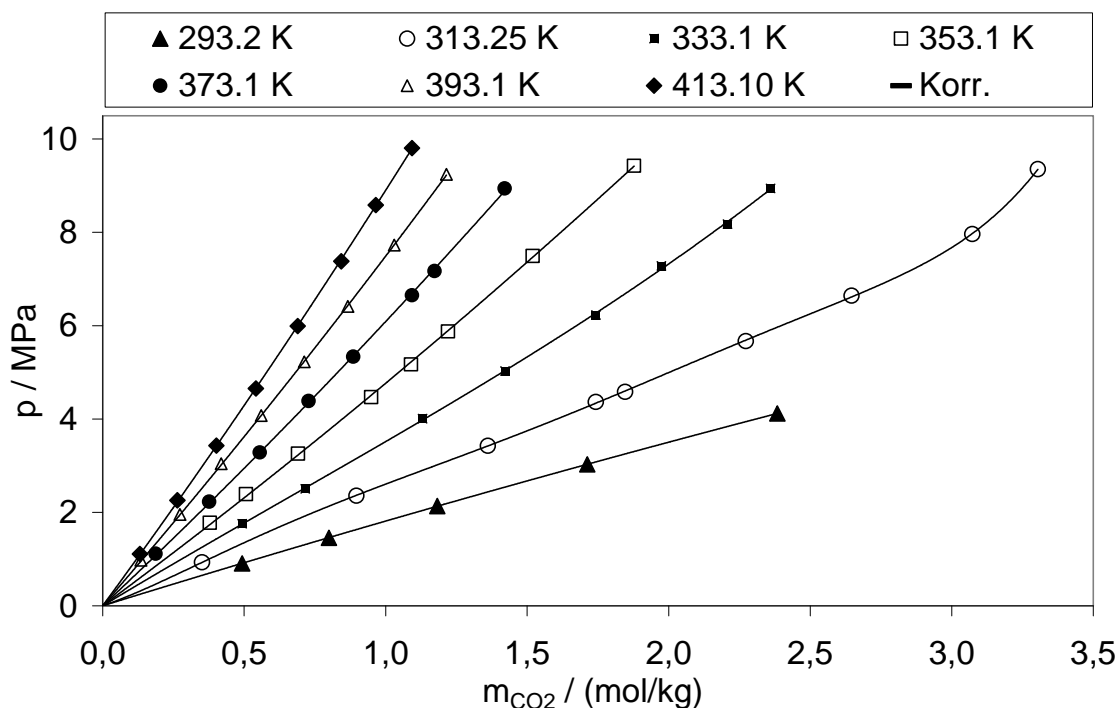


Abb. 19: O<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]: Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Punkte).

Auch für dieses System gelingt unter Vernachlässigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{O}_2, \text{O}_2}^{(0)}$  eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse. Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 0.34 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 16 ersichtlich.

5.2 Löslichkeit in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]5.2.1 Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)

Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von jeweils 20 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C3 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 20 dargestellt. CO<sub>2</sub> ist in ein in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] vergleichsweise gut lösliches Gas. So sind z. B. in 1 kg [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] bei T = 293 K und p = 2 MPa ca. 1.12 mol (das entspricht etwa 49.2 g) CO<sub>2</sub> gelöst. Wie für gut lösliche Gase generell beobachtet, nimmt die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit mit steigender Temperatur ab. Sie beträgt bei 413 K und 2 MPa nur noch ca. 0.23 mol (etwa 10.3 g) CO<sub>2</sub> pro kg [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]. Die gemessenen Gasmolalitäten sind im Vergleich zu anderen, schlecht löslichen Gasen (vgl. Kap. 5.1) vergleichsweise hoch (bis nahezu 3.5 molal). Für die Auswertung wurde die Dichte sowie die Fugazität von CO<sub>2</sub> mit Hilfe der Software „ThermoFluids“ berechnet (vgl. Kap.4.1.1).

Abb. 20: Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]



Die Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten ist in der Abbildung 21 dargestellt. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C18 (s. Anhang C) zusammen mit ihren geschätzten Unsicherheiten (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben.

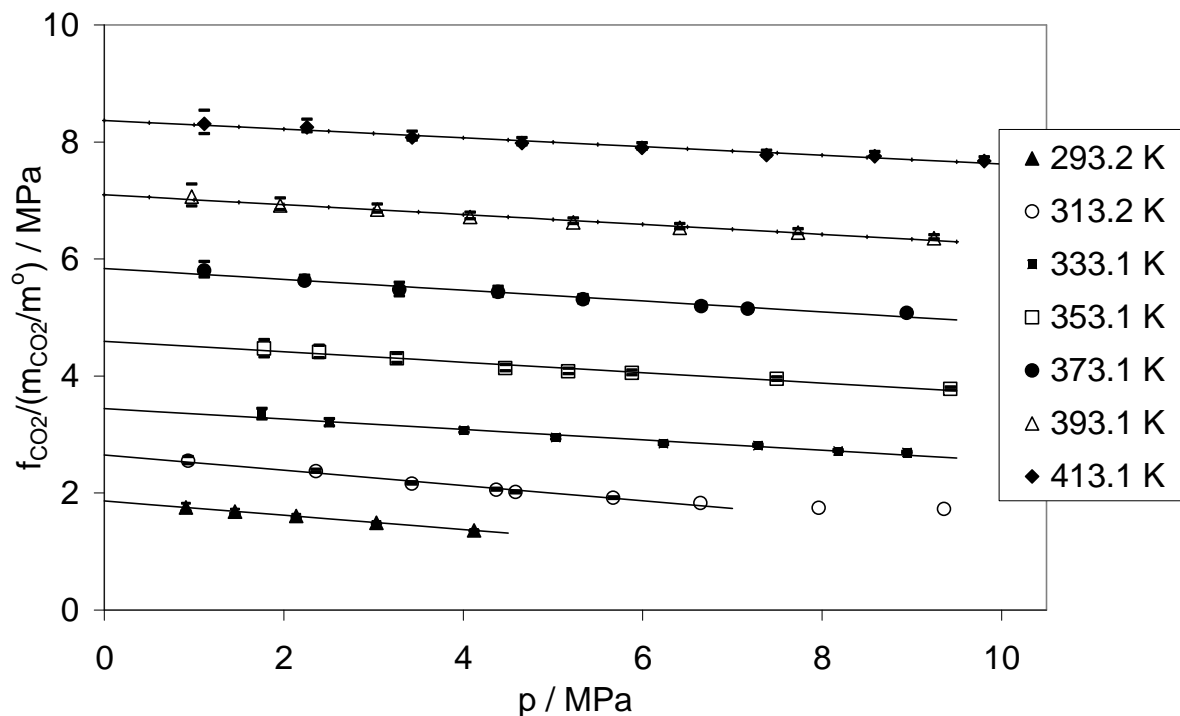


Abb. 21: CO<sub>2</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten

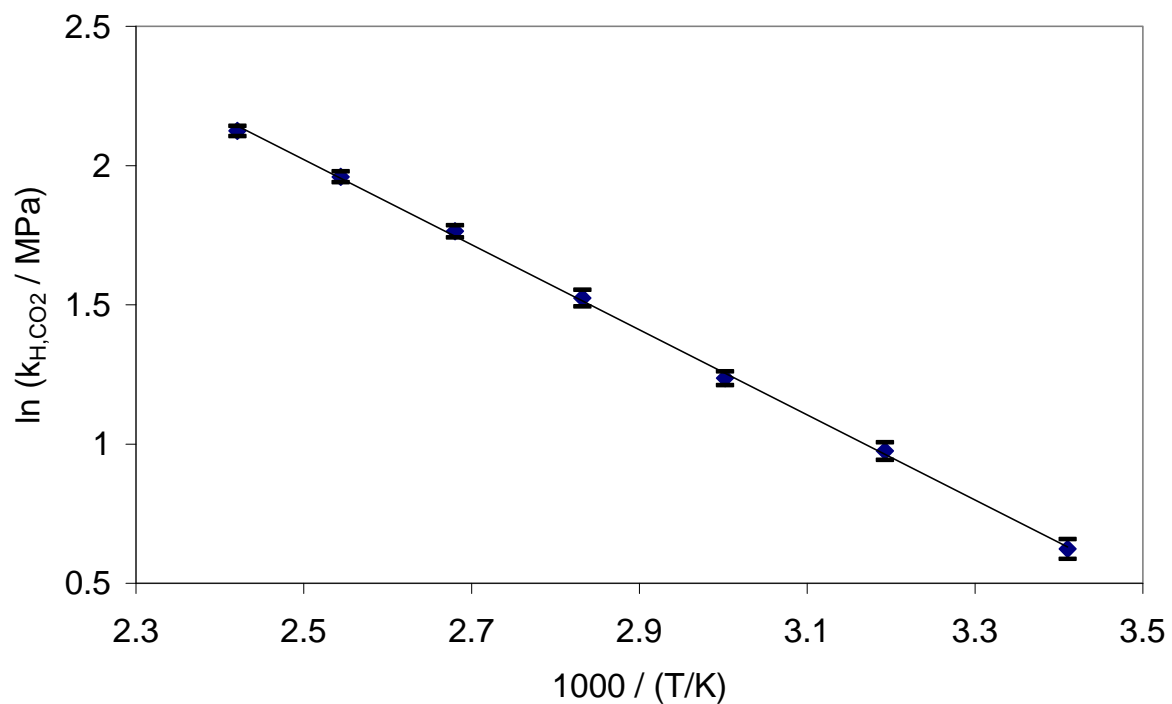


Abb. 22: CO<sub>2</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur

Die Unsicherheiten wurden wie zuvor (im Abschnitt über die Löslichkeit von CO in [bmim][PF<sub>6</sub>]) beschrieben abgeschätzt. Im Rahmen dieser Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{H,CO_2} / \text{MPa}) = 7.2738 - 1775/(T/K) - 0.002033 \cdot (T/K)$$

Damit erhält man für die Transfergrößen beim Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (7.482 \pm 0.036) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (-13.25 \pm 0.31) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-69.5 \pm 0.9) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = (10.1 \pm 1.8) \text{ J/(mol K)}.$$

Da sich CO<sub>2</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] sehr gut löst, erfolgte die weitere Auswertung der Messergebnisse für dieses System nach der Methode I (d. h. das partielle molare Volumen von CO<sub>2</sub> bei unendlicher Verdünnung in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] wurde aus einer Auswertung der volumetrischen Messwerte bestimmt, und der binäre Wechselwirkungsparameter  $\beta_{CO_2,CO_2}^{(0)}$  wurde – unter Verwendung dieser Zahlenwerte – aus den Messwerten für den Löslichkeitsdruck bestimmt). Die Abb. 23 zeigt diese Auswertung für das partielle molare Volumen. Die zugehörigen Ergebnisse sind in der Tabelle C3 (s. Anhang C) angegeben. Das partielle molare Volumen von CO<sub>2</sub> bei unendlicher Verdünnung in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] ist vergleichsweise groß und nur wenig von der Temperatur abhängig. Es beträgt bei 293 K etwa 37.1 cm<sup>3</sup>/mol und bei 413 K etwa 37.8 cm<sup>3</sup>/mol und kann durch folgende empirische Gleichung beschrieben werden:

$$V_{CO_2,bmimCH_3SO_4}^\circ / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 35.472 + 0.00554 \cdot (T/K)$$

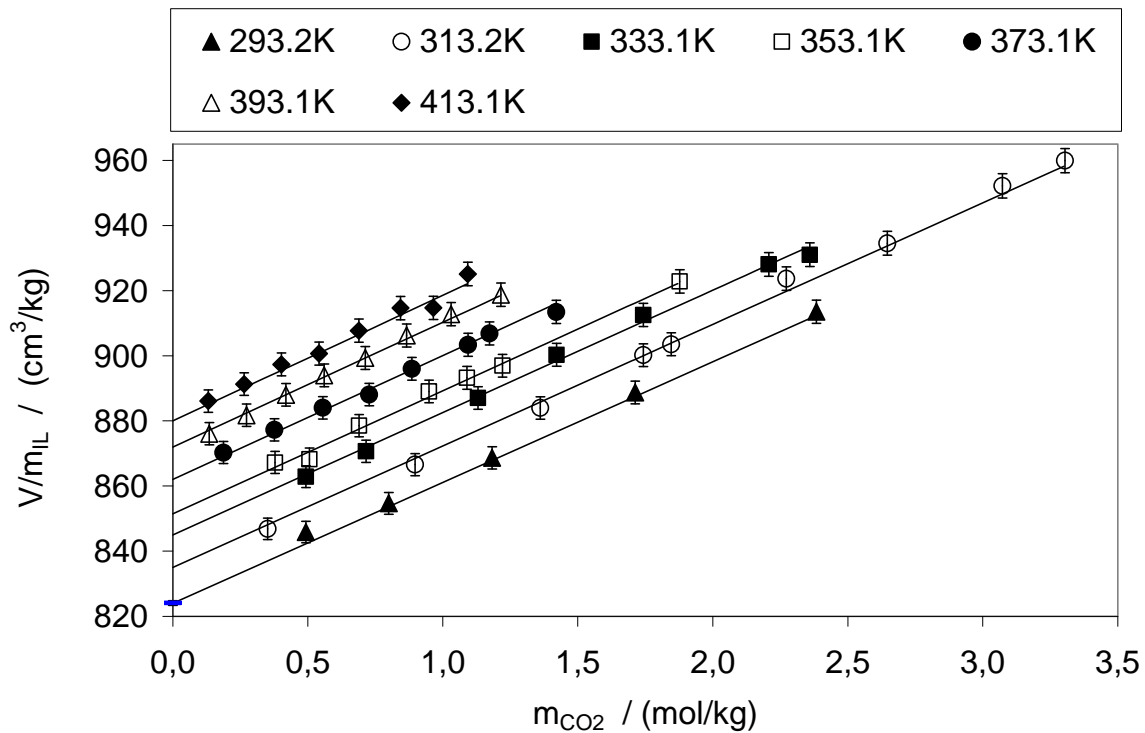


Abb. 23: CO<sub>2</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Bestimmung des partiellen molaren Volumens von CO<sub>2</sub> bei unendlicher Verdünnung in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

Die in der Abbildung 23 gezeigte Darstellung liefert als Ordinatenabschnitt das molare Volumen der reinen ionischen Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur. In der Tabelle B1.5 im Anhang B sind die so erhaltenen Zahlenwerte mit Meßwerten (vgl. Tabelle B1.6 im Anhang B ) verglichen. Eine zuverlässige Beschreibung der Ergebnisse der Gaslöslichkeitsmessungen (d. h. des Löslichkeitsdrucks) erfordert wegen der bei hohen Drücken großen Molalität des gelösten Gases die Einführung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}^{(0)}$ . Bei der Anpassung an die Messwerte für den Löslichkeitsdruck zeigt sich, dass eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit dieses Parameters erforderlich ist:

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}^{(0)} = -0.1121 + 8.626/(T/K)$$

Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 0.54 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch in der Abbildung 20 deutlich zu erkennen.

5.2.2 Wasserstoff ( $H_2$ )

Die Löslichkeit von  $H_2$  in  $[bmim][CH_3SO_4]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C4 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 24 dargestellt. Erwartungsgemäß ist  $H_2$  in  $[bmim][CH_3SO_4]$  schlecht löslich. So sind z. B. in 1 kg  $[bmim][CH_3SO_4]$  bei  $T = 293$  K und  $p = 2$  MPa nur 0.012 mol (das entspricht 0.024 g)  $H_2$  gelöst. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und steigt bei 413 K und 2 MPa auf 0.023 mol (das entspricht 0.046 g)  $H_2$  pro kg  $[bmim][CH_3SO_4]$ .

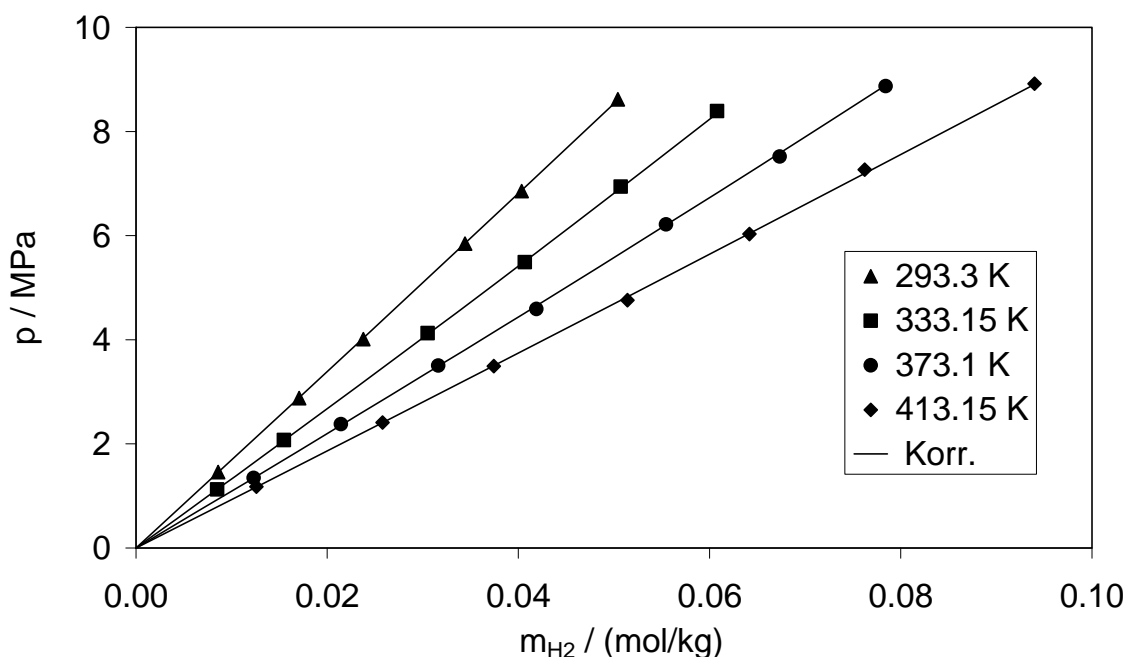


Abb. 24: Löslichkeit von  $H_2$  in  $[bmim][CH_3SO_4]$

Die Dichten und Fugazitätskoeffizienten  $\phi_{H_2}(T,p)$  von Wasserstoff werden mit der nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung berechnet. Angaben zum zweiten Virialkoeffizienten  $B_{H_2,H_2}$  sind im Kap. 5.1.2 (Löslichkeit von  $H_2$  in  $[bmim][PF_6]$ ) – vgl. Seite 49. Die Abbildung 25 zeigt die Auftragung der Messergebnisse zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C18 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,H_2}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D1 (s. Anhang D) dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{H,H_2} / \text{MPa}) = 3.074 + 602/(T/K)$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (18.337 \pm 0.021) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (5.0 \pm 0.15) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-44.7 \pm 0.5) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = (2.2 \pm 0.9) \text{ J/(mol K)}.$$

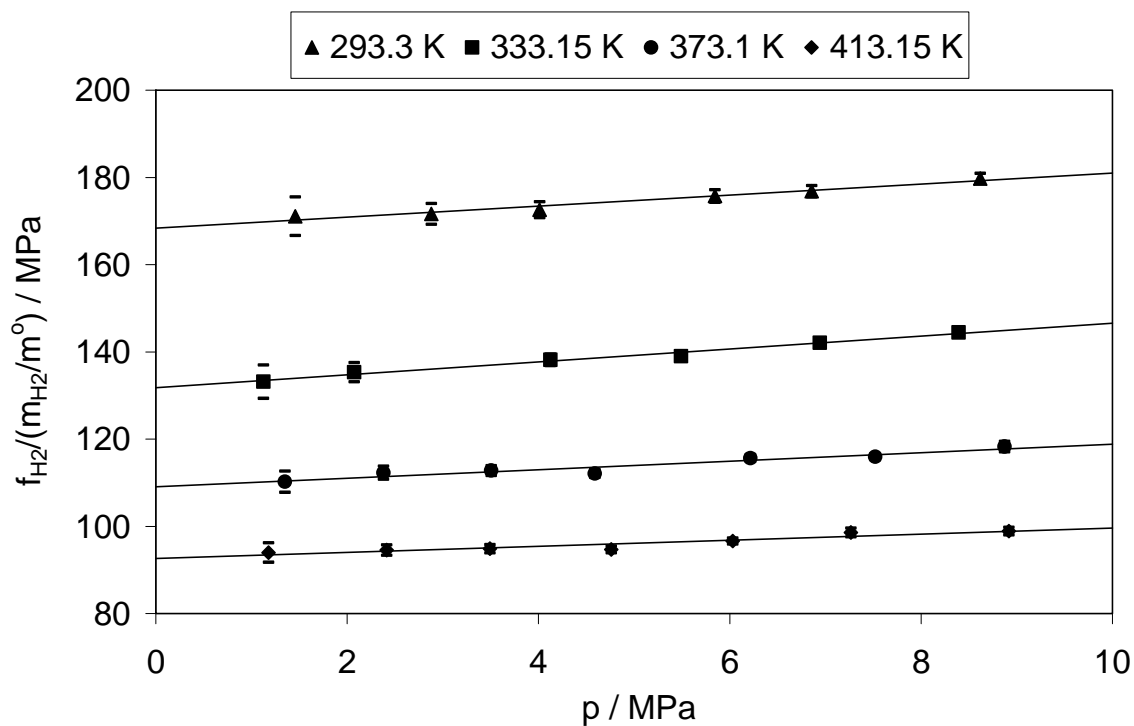


Abb. 25:  $H_2$  in  $[bmim][CH_3SO_4]$ : Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die weitere Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit der Methode II. Aus den Messwerten für den Löslichkeitsdruck wurde (unter Vernachlässigung binärer und ternärer Wechselwirkungsparameter) das partielle molare Volumen von  $H_2$  in  $[bmim][CH_3SO_4]$  bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich durch die empirische Beziehung

$$v_{H_2, bmim CH_3SO_4}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = -329 + 1.99 \cdot (T/K) - 0.00275 \cdot (T/K)^2$$

beschreiben. Damit gelingt eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von Wasserstoff in  $[bmim][CH_3SO_4]$ . Die mittlere

relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 1.1 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch in der Abbildung 24 zu erkennen. Die Abbildung 26 zeigt einen Vergleich von Vorhersagen (Geraden) mit den mit den aus den volumetrischen Messungen unmittelbar folgenden Zahlenwerten (Punkte). In der Tabelle C18 (s. Anhang C) sind die aus beiden Auswertungen erhaltenen Zahlenwerte für  $v_{\text{H}_2, \text{bmimCH}_3\text{SO}_4}^\infty$  angegeben. Wie bei den zuvor diskutierten Systemen mit geringer Gaslöslichkeit ( $\text{CO}$  bzw.  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) liegen die Differenzen zwischen beiden Vorgehensweisen im Rahmen der Unsicherheit der Ergebnisse der volumetrischen Messungen.

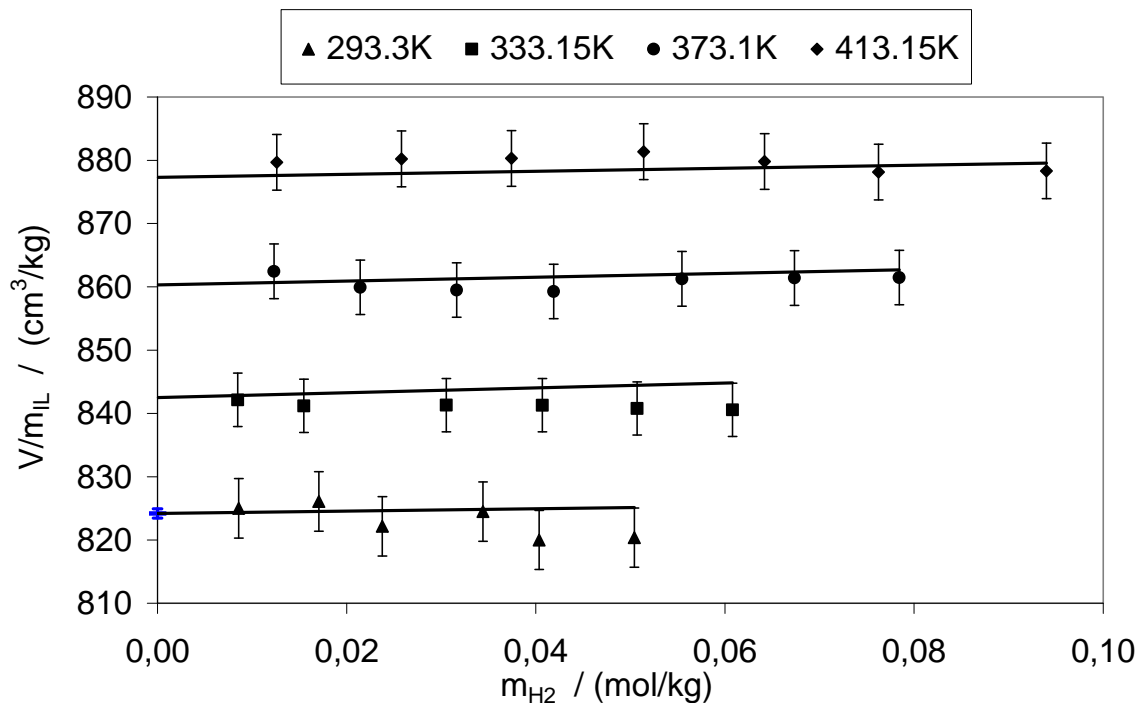


Abb. 26:  $\text{H}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ : Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Punkte).

### 5.2.3 Kohlenmonoxid (CO)

Die Löslichkeit von  $\text{CO}$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C5 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 27 dargestellt.  $\text{CO}$  ist in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$  nur gering löslich. So sind z. B. in 1 kg

[bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] bei  $T = 293\text{ K}$  und  $p = 2\text{ MPa}$  nur ca.  $0.021\text{ mol}$  (das entspricht etwa  $0.59\text{ g}$ ) CO gelöst. Die Löslichkeit nimmt hier mit steigender Temperatur deutlicher als für [bmim][PF<sub>6</sub>] zu und beträgt bei  $413\text{ K}$  und  $2\text{ MPa}$  ca.  $0.025\text{ mol}$  (das entspricht etwa  $0.7\text{ g}$ ) CO pro kg [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]. Die Dichten und Fugazitätskoeffizienten  $\phi_{\text{CO}}(T,p)$  von CO wurden mit der nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung berechnet. Der Einfluss der Temperatur auf den zweiten Virialkoeffizienten  $B_{\text{CO,CO}}$  wurde mit der im Kap. 5.1.1 angegebenen Gleichung (s. Seite 43) ausgedrückt.

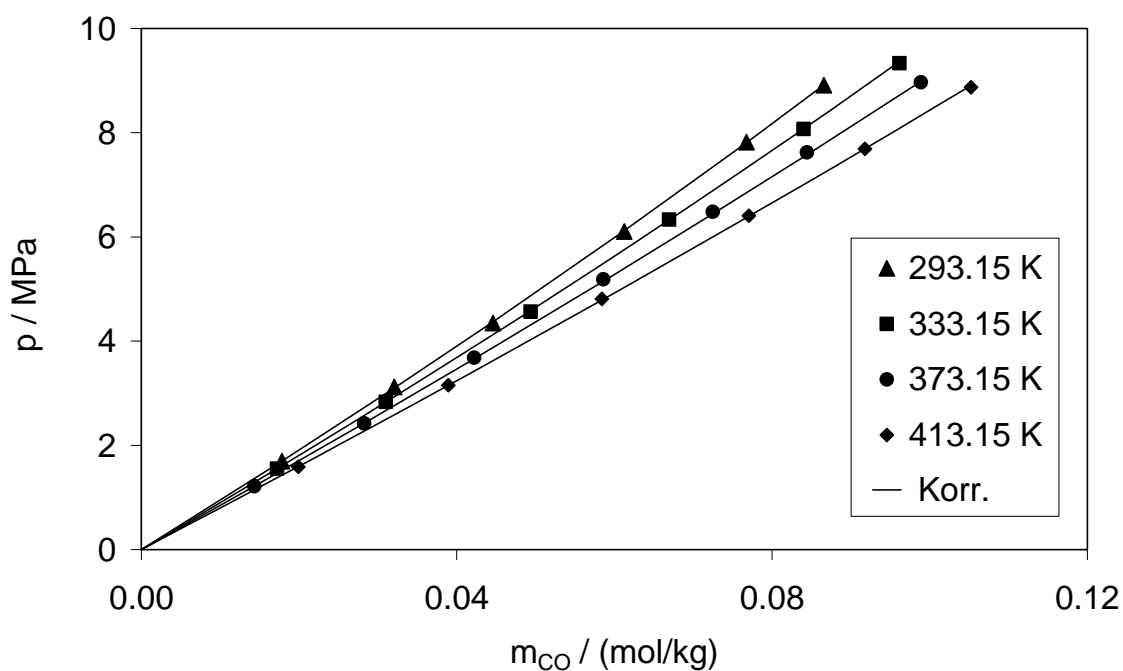


Abb. 27: Löslichkeit von CO in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

Die Abbildung 28 zeigt die Auswertung zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C18 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,CO}}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D2 (s. Anhang D) dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H,CO}} / \text{MPa}) = 5.3377 - 66.85/(T/\text{K}) - 0.0019517 \cdot (T/\text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (16.944 \pm 0.022) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (0.9 \pm 0.13) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-53.8 \pm 0.4) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = (9.5 \pm 0.4) \text{ J/(mol K)}.$$

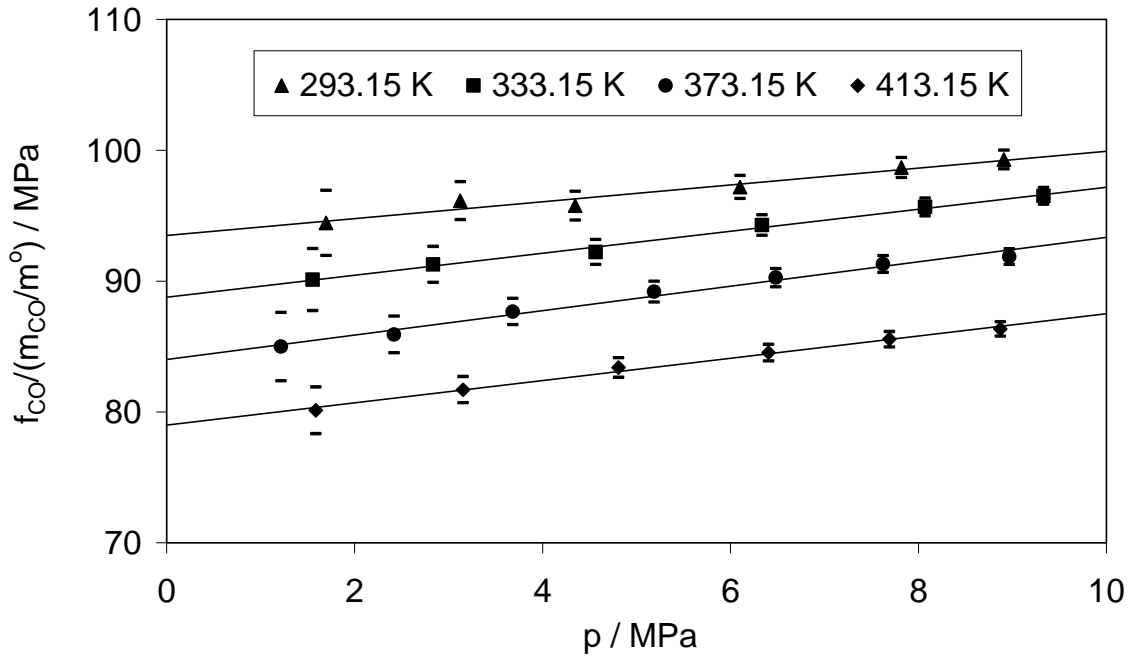


Abb. 28: CO in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die weitere Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach der Methode II. Die dabei erhaltenen Zahlenwerte für das partielle molare Volumen  $v_{\text{CO}, \text{bmim CH}_3\text{SO}_4}^\infty$  werden durch die empirische Beziehung

$$v_{\text{CO}, [\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = -125 + 0.714 \cdot (T/\text{K}) - 7.87 \cdot 10^{-4} \cdot (T/\text{K})^2$$

beschrieben. Bei Vernachlässigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{CO}, \text{CO}}^{(0)}$  gelingt auch für dieses System wie erwartet eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Gaslöslichkeit. Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 1.1 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 27 erkennbar.

Die Abbildung 29 zeigt einen Vergleich der mit den Zahlenwerten aus dieser Gl. für ( $v_{\text{CO}, [\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]}^\infty$ ) berechneten volumetrischen Daten mit den aus den volumetrischen



Messungen unmittelbar folgenden Zahlenwerten. Dabei wurde die Dichte der reinen Flüssigkeit aus Experimenten mit gut löslichen Gasen übernommen. Wie bereits bei allen zuvor diskutierten Systemen mit geringer Gaslöslichkeit ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  sowie  $\text{H}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ ) liegen die Differenzen zwischen den so berechneten volumetrischen Daten und den experimentell bestimmten volumetrischen Größen im Rahmen der Unsicherheit der Ergebnisse der volumetrischen Messungen.

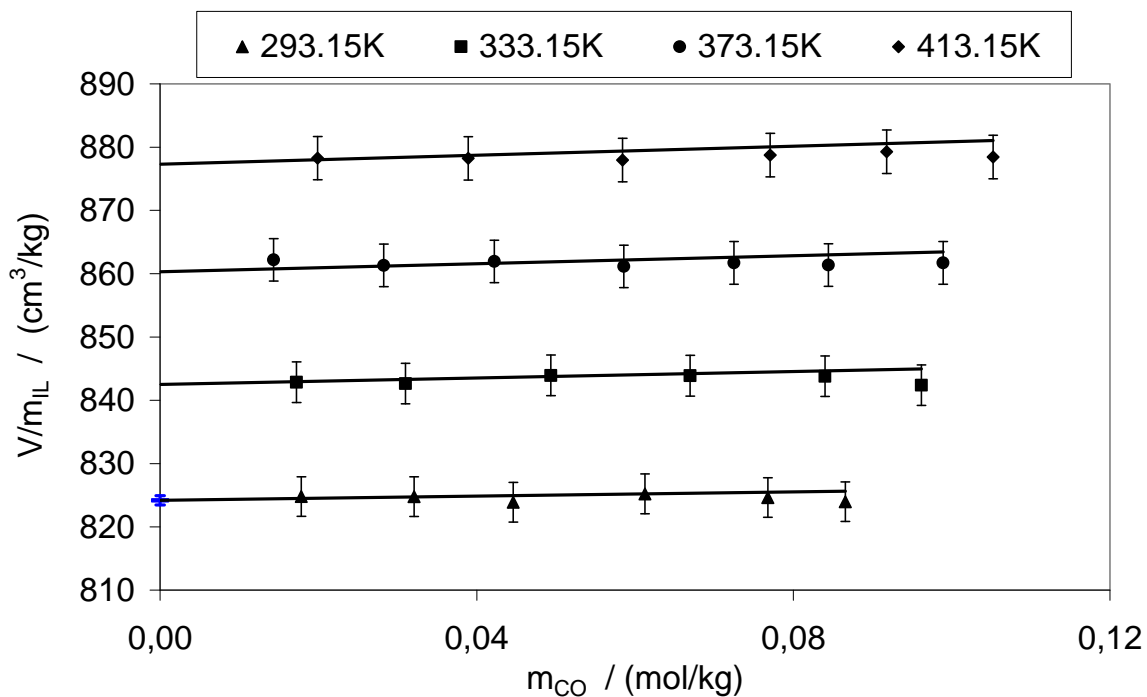


Abb. 29:  $\text{CO}$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ : Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Punkte).

#### 5.2.4 Methan ( $\text{CH}_4$ )

Die Löslichkeit von  $\text{CH}_4$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C6 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 30 dargestellt.  $\text{CH}_4$  ist in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$  ebenfalls schlecht löslich. So sind z. B. in 1 kg  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$  bei  $T = 293 \text{ K}$  und  $p = 2 \text{ MPa}$  0.055 mol (das entspricht etwa 0.88 g)  $\text{CH}_4$  gelöst. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur leicht ab und beträgt bei 413 K und 2 MPa 0.044 mol (das entspricht etwa 0.71 g)  $\text{CH}_4$  pro kg  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ . Zur Auswertung der direkten Messergebnisse wurde die Dichte

sowie die Fugazität von  $\text{CH}_4$  mit Hilfe der Software „ThermoFluids“ berechnet (vgl. Kap. 4.1.2).

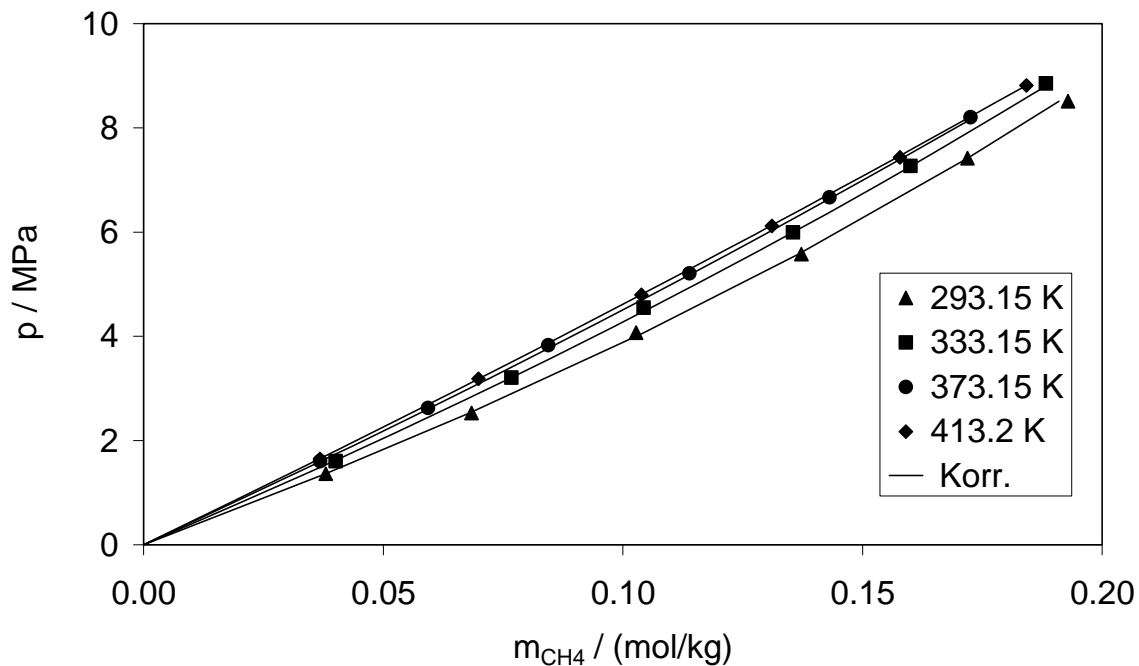


Abb. 30: Löslichkeit von  $\text{CH}_4$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$

Die Abbildung 31 zeigt die Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C18 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H},\text{CH}_4}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D3 im Anhang D dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H},\text{CH}_4} / \text{MPa}) = 6.216 - 564.5 / (T / \text{K}) - 0.002566 \cdot (T / \text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (14.530 \pm 0.032) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (-2.8 \pm 0.2) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-58.1 \pm 0.5) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = (12.7 \pm 0.3) \text{ J/(mol K)}.$$

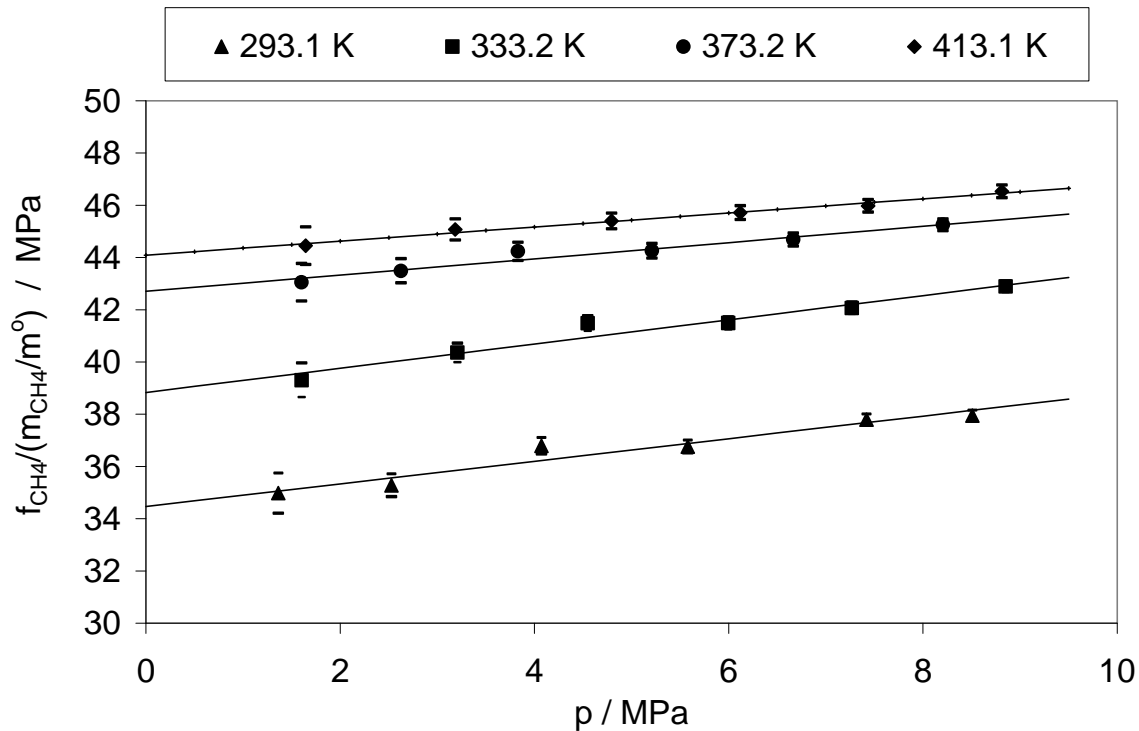


Abb. 31: CH<sub>4</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die weitere Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der Methode II. Die dabei erhaltenen Zahlenwerte für das partielle molare Volumen  $v_{\text{CH}_4, \text{bmim CH}_3\text{SO}_4}^\infty$  werden durch die empirische Beziehung

$$v_{\text{CH}_4, \text{bmim CH}_3\text{SO}_4}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 58.2 - 0.0931 \cdot (T/\text{K})$$

beschrieben. Bei Vernachlässigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}^{(0)}$  gelingt auch für dieses System (wie bei schlecht löslichen Gasen zu erwarten) eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von CH<sub>4</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]. Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 1 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 30 erkennbar.

Die Abbildung 32 zeigt einen Vergleich der mit den Zahlenwerten aus Gl. für  $V_{\text{CH}_4, \text{bmimCH}_3\text{SO}_4}^\infty$  von S.71 berechneten volumetrischen Daten mit den aus den volumetrischen Messungen unmittelbar folgenden Zahlenwerten. Dabei wurde die Dichte der reinen Flüssigkeit aus Experimenten mit gut löslichen Gasen übernommen. Wie bereits bei allen zuvor diskutierten Systemen mit geringer Gaslöslichkeit ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  sowie  $\text{H}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ ) liegen die Differenzen zwischen den so berechneten volumetrischen Daten und den experimentell bestimmten volumetrischen Größen im Rahmen der Unsicherheit der Ergebnisse der volumetrischen Messungen.

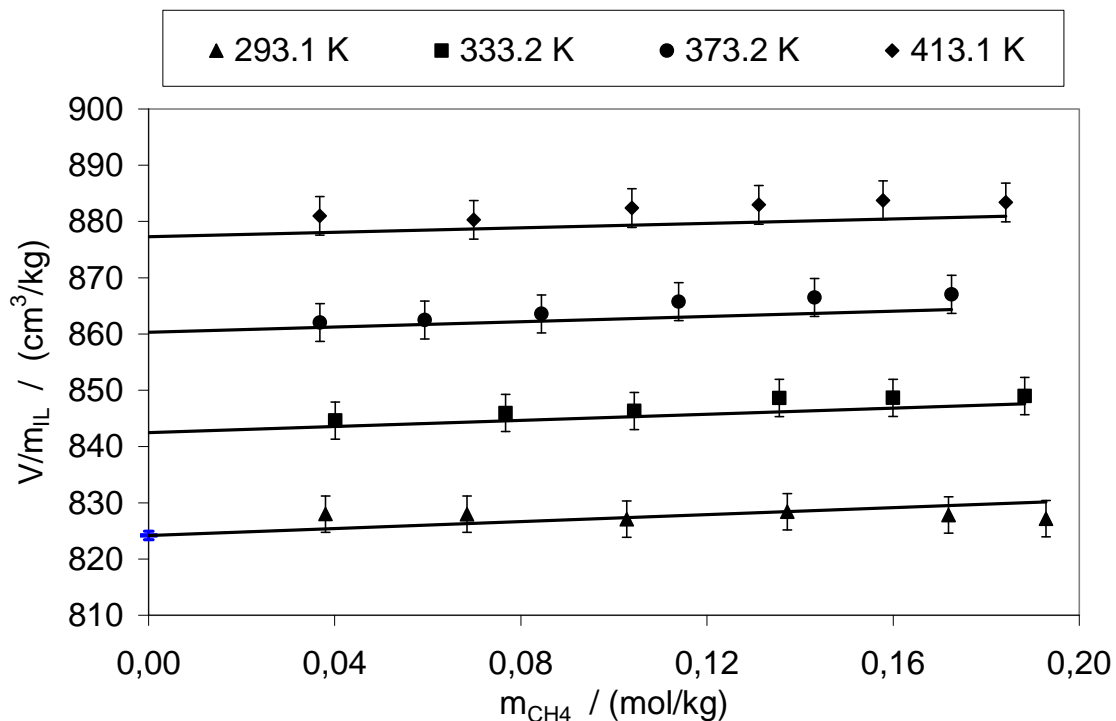


Abb. 32:  $\text{CH}_4$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ : Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Punkte).

### 5.2.5 Xenon (Xe)

Die Löslichkeit von Xe in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von jeweils 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C7 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 33 dargestellt. Xe ist ein in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$  vergleichsweise gut lösliches

Gas. So sind z. B. in 1 kg [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] bei T = 293 K und p = 2 MPa ca. 0.25 mol (das entspricht etwa 32.8 g) Xe gelöst. Wie bei gut löslichen Gasen zu erwarten ist, nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab und beträgt bei 413 K und 2 MPa dann ca. 0.12 mol (das entspricht etwa 15.76 g) Xe pro kg [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]. Wegen der relativen Molmasse des Xenons von 131.293 g/mol steigt die Molalität bis nahezu 0.65 molal. Bei der Auswertung der direkten Messergebnisse wurde die Dichte sowie die Fugazität von Xenon mit Hilfe der Software „ThermoFluids“ berechnet (vgl. Kap. 4.1.2).

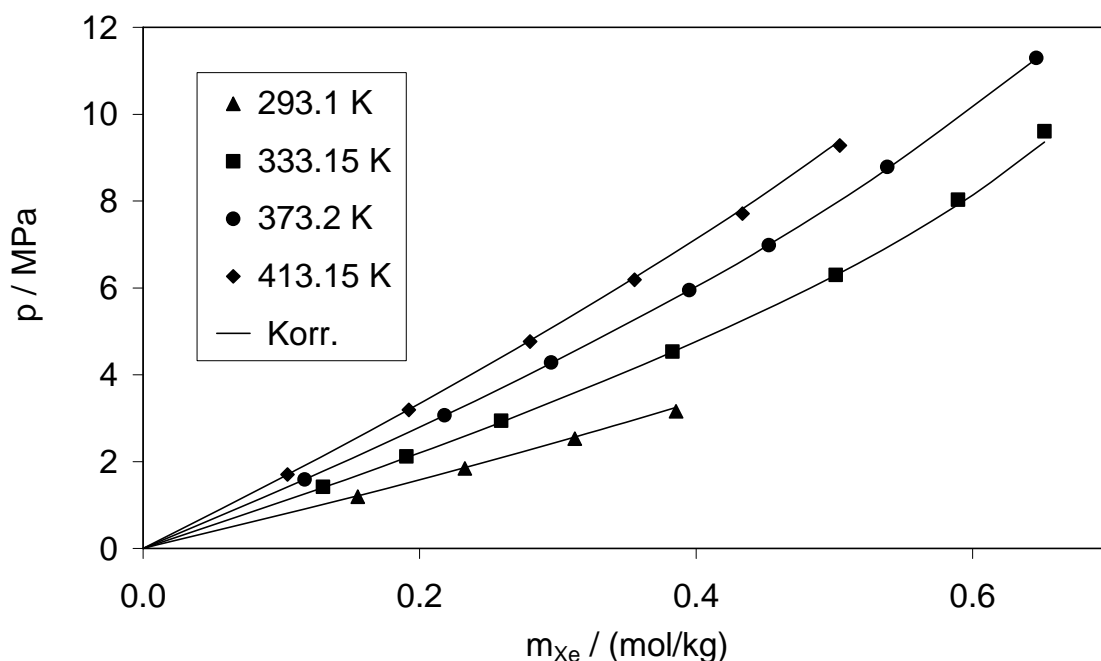


Abb. 33: Löslichkeit von Xe in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

Die Abbildung 34 zeigt die Auswertung zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C18 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,Xe}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D4 im Anhang D dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{H,Xe} / \text{MPa}) = 5.5906 - 928/(T/K) - 0.00141 \cdot (T/K)$$

Damit erhält man für die Transfergrößen beim Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (10.813 \pm 0.043) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (-6.7 \pm 0.3) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-58.6 \pm 0.8) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = (7.0 \pm 1.5) \text{ J/(mol K)}.$$

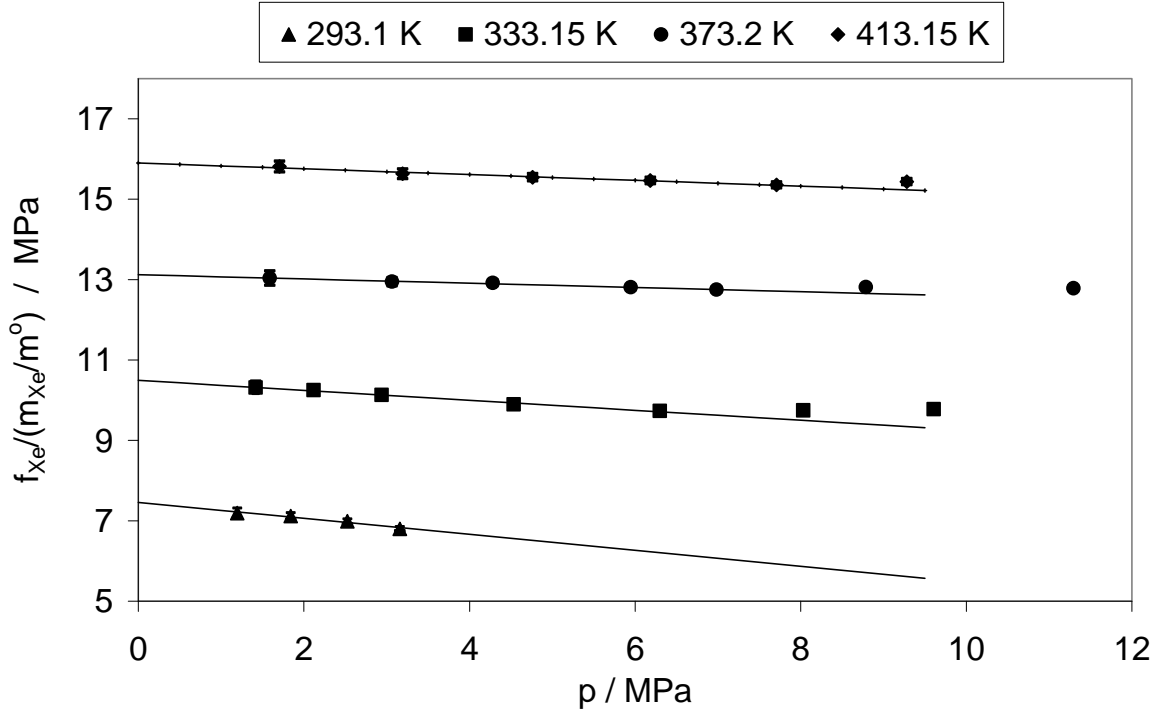


Abb. 34: Xe in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Bestimmung der Henryschen Konstanten

Da sich Xe in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] sehr gut löst, erfolgte die weitere Auswertung der Messergebnisse wiederum nach der Methode I (d. h. das partielle molare Volumen von Xe bei unendlicher Verdünnung in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] wurde aus einer Auswertung der volumetrischen Messwerte bestimmt und der binäre Wechselwirkungsparameter  $\beta_{\text{Xe, Xe}}^{(0)}$  wurde – unter Verwendung dieser Zahlenwerte – aus den Messwerten für den Löslichkeitsdruck bestimmt). Die Abb. 35 zeigt diese Auswertung und die zugehörigen Ergebnisse sind in der Tabelle C18 (s. Anhang C) angegeben. Das partielle molare Volumen von Xe bei unendlicher Verdünnung in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] ist vergleichsweise groß und nur wenig von der Temperatur abhängig. Es beträgt bei 293 K etwa 41.0 cm<sup>3</sup>/mol und bei 413 K etwa 45.4 cm<sup>3</sup>/mol. Die Ergebnisse können durch folgende empirische Gleichung beschrieben werden:

$$v_{\text{Xe, [bmim][CH}_3\text{SO}_4]}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 30.3 + 0.037 \cdot (T/\text{K})$$

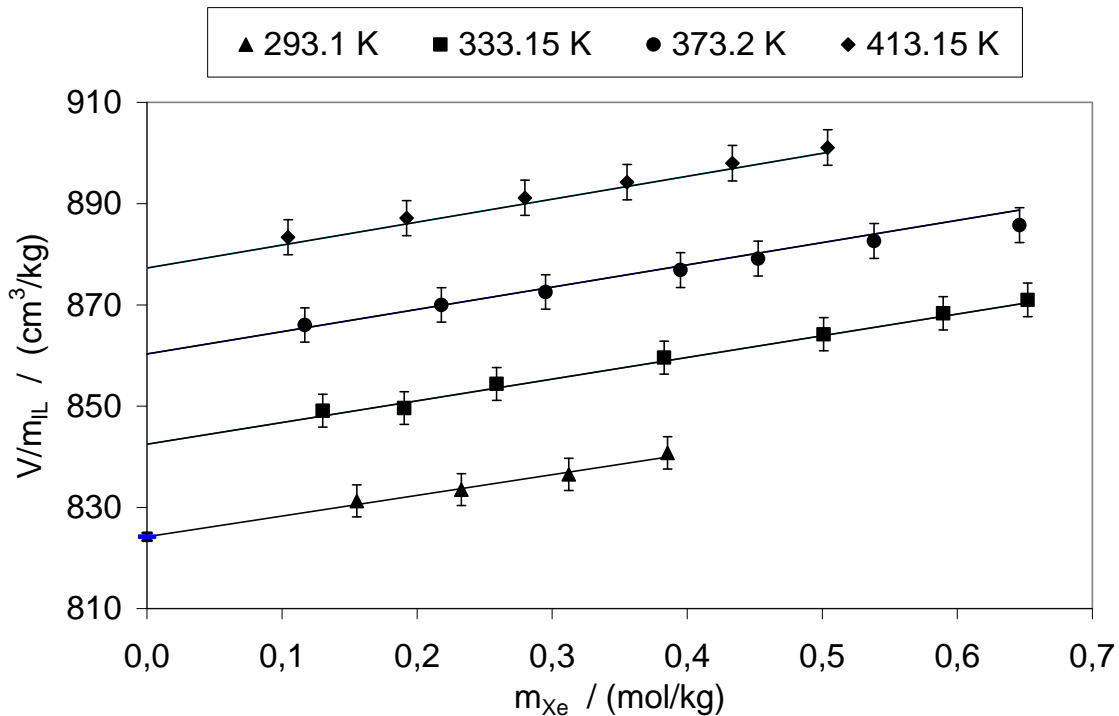


Abb. 35: Xe in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Xe bei unendlicher Verdünnung in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

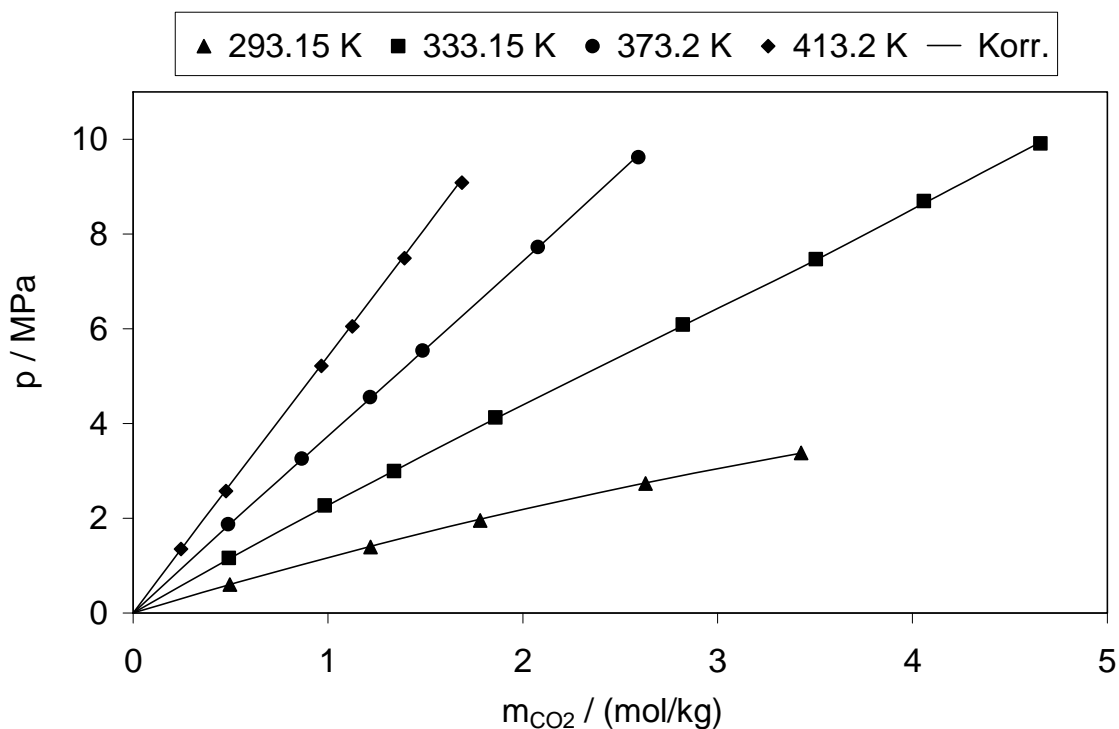
Die in der Abbildung 35 gezeigte Darstellung liefert als Ordinatenabschnitt das molare Volumen der reinen ionischen Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur. In der Tabelle B1.5 im Anhang B sind die so erhaltenen Zahlenwerte mit Messwerten (vgl. Tabelle B1.6 im Anhang B) verglichen. Eine zuverlässige Beschreibung der Ergebnisse der Gaslöslichkeitsmessungen (d. h. des Löslichkeitsdrucks) erfordert wegen der bei hohen Drücken hohen Molalität des gelösten Gases die Berücksichtigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{Xe,Xe}^{(0)}$ . Bei der Anpassung an die Messwerte für den Löslichkeitsdruck zeigt sich, dass eine Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf diesen Parameter erforderlich ist:

$$\beta_{Xe,Xe}^{(0)} = -0.1195 - 5.671/(T/K)$$

Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 0.85 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 33 erkennbar.

5.3 Löslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]5.3.1 Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)

Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von jeweils 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C8 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 36 dargestellt. CO<sub>2</sub> ist ein in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] gut lösliches Gas. So sind z. B. in 1 kg [hmim][Tf<sub>2</sub>N] bei T = 293 K und p = 2 MPa ca. 1.81 mol (das entspricht etwa 79.64 g) CO<sub>2</sub> gelöst. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab und beträgt bei 413 K und 2 MPa nur ca. 0.37 mol (entsprechend etwa 16.28 g) CO<sub>2</sub> pro kg [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. Die höchste während den Untersuchungen erreichte Gasmolalität betrug etwa 4.8 mol/kg. Zur Auswertung der Messergebnisse wurde die Dichte sowie die Fugazität von Kohlendioxid mit Hilfe der Software „ThermoFluids“ berechnet (vgl. Kap. 4.1.2).

Abb. 36: Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

Die Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten ist in der Abbildung 37 dargestellt. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C) zusammen mit ihren geschätzten Unsicherheiten (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben.



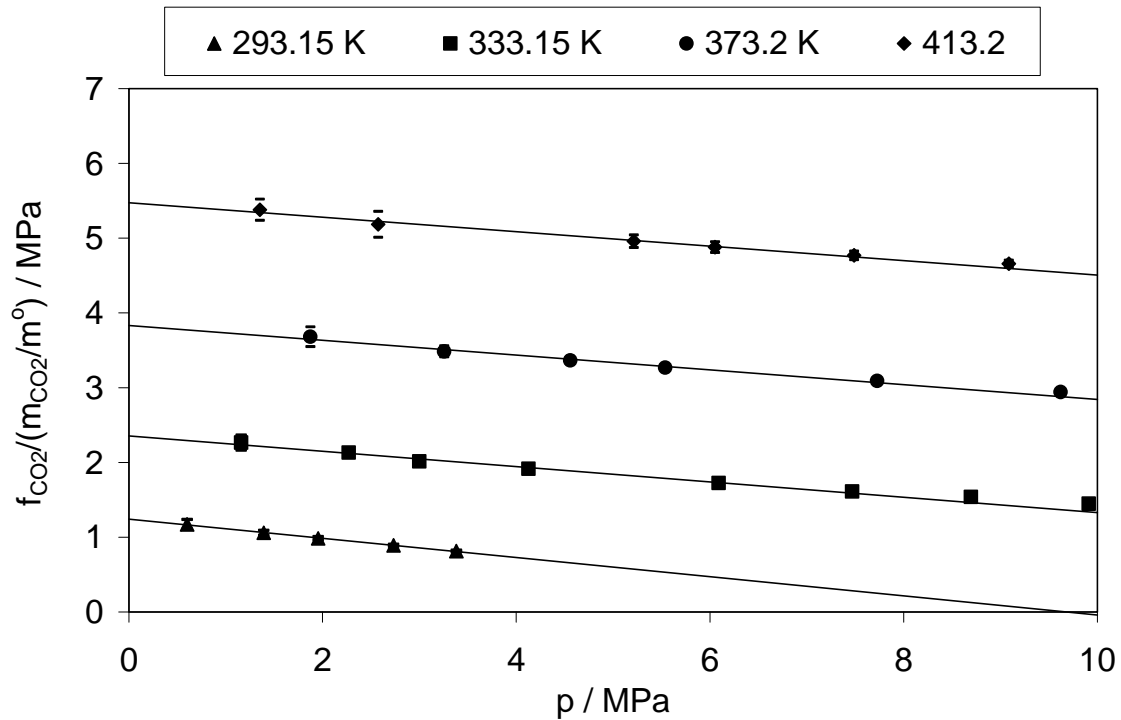


Abb. 37: CO<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die Unsicherheiten wurden wie zuvor beschrieben (im Abschnitt über die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]) abgeschätzt. Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{H,CO_2} / \text{MPa}) = 7.3141 - 1838.8/(T/K) - 0.002809 \cdot (T/K)$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (6.479 \pm 0.038) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (-13.21 \pm 0.15) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-66.0 \pm 0.4) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = (13.9 \pm 3) \text{ J/(mol K)}.$$

Da sich CO<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] sehr gut löst, erfolgte die weitere Auswertung der Messergebnisse nach der Methode I, d. h. das partielle molare Volumen von CO<sub>2</sub> bei unendlicher Verdünnung in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] wurde aus einer Auswertung der volumetrischen Messwerte bestimmt und der binäre sowie ternäre Wechselwirkungsparameter  $\beta_{CO_2,CO_2}^{(0)}$  und  $\tau_{CO_2,CO_2,CO_2}^{(0)}$  wurden – unter Verwendung dieser Zahlenwerte – aus den Messwerten für den Löslichkeitsdruck bestimmt. Die Abb. 38 zeigt diese Auswertung, und die Ergebnisse sind in der Tabelle C19 (s.

Anhang C) angegeben. Das partielle molare Volumen von  $\text{CO}_2$  bei unendlicher Verdünnung in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ist vergleichsweise groß und nur wenig von der Temperatur abhängig. Es beträgt bei 293 K etwa  $39.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und bei 413 K etwa  $44.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Die Ergebnisse können durch folgende empirische Gleichung beschrieben werden:

$$v_{\text{CO}_2, \text{hmim Tf}_2\text{N}}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = -0.01135 + 0.2032 \cdot (T/\text{K}) - 2.343 \cdot 10^{-4} \cdot (T/\text{K})^2$$

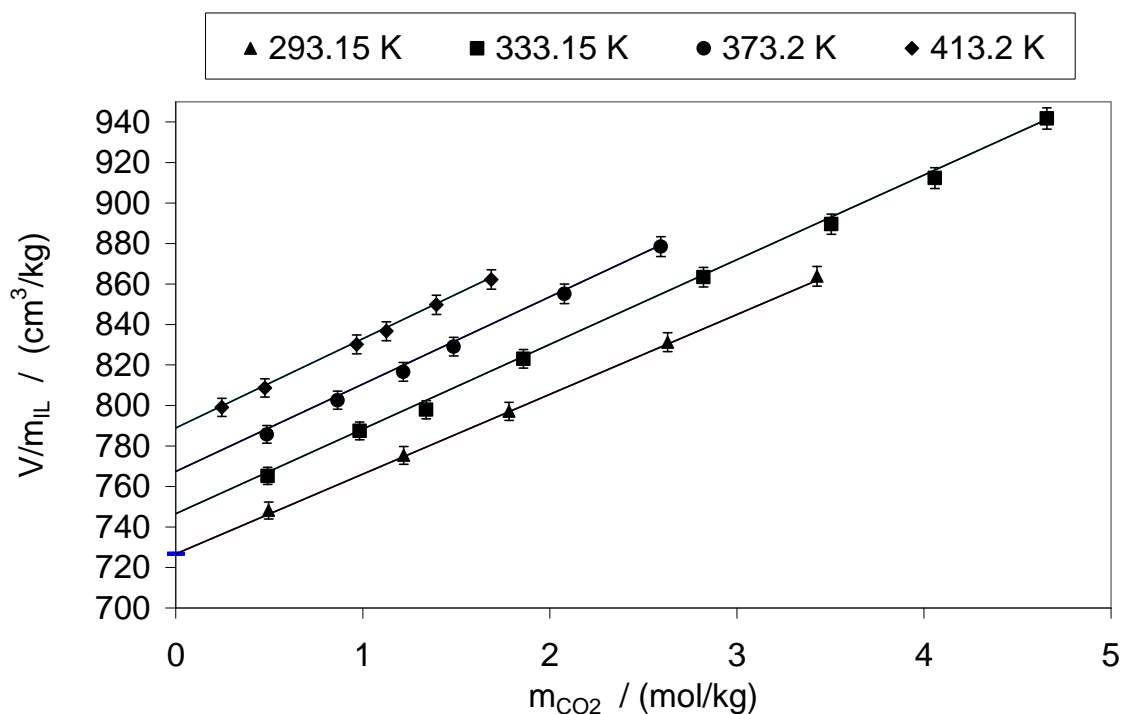


Abb. 38:  $\text{CO}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ : Bestimmung des partiellen molaren Volumens von  $\text{CO}_2$  bei unendlicher Verdünnung in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Die in der Abbildung 38 gezeigte Darstellung liefert als Ordinatenabschnitt das molare Volumen der reinen ionischen Flüssigkeit. In der Tabelle B1.5 im Anhang B sind die so erhaltenen Zahlenwerte mit Messwerten (vgl. Tabelle B1.6 im Anhang B) verglichen. Eine zuverlässige Beschreibung der Ergebnisse der Gaslöslichkeitsmessungen (d. h. des Löslichkeitsdrucks) erfordert wegen der bei hohen Drücken großen Molalität des gelösten Gases die Berücksichtigung des binären  $\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}^{(0)}$  und ternären  $\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{CO}_2}$  Wechselwirkungsparameters. Bei der Anpassung an die Messwerte für den Löslichkeitsdruck zeigt sich, dass eine Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf diese Parameter erforderlich ist:

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}^{(0)} = -0.1321 + 17.705/(T/K)$$

$$\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{CO}_2} = 0.0104 - 2.962/(T/K)$$

Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 0.67 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 36 erkennbar.

### 5.3.2 Wasserstoff ( $\text{H}_2$ )

Die Löslichkeit von  $\text{H}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C9 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 39 dargestellt. Erwartungsgemäß ist  $\text{H}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  schlecht löslich. So sind z. B. in 1 kg  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  bei  $T = 293 \text{ K}$  und  $p = 2 \text{ MPa}$  nur 0.023 mol (entsprechend 0.047 g)  $\text{H}_2$  gelöst. Auch hier nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu und erreicht bei 413 K und 2 MPa nur 0.038 mol (das entspricht 0.075 g)  $\text{H}_2$  pro kg  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ .

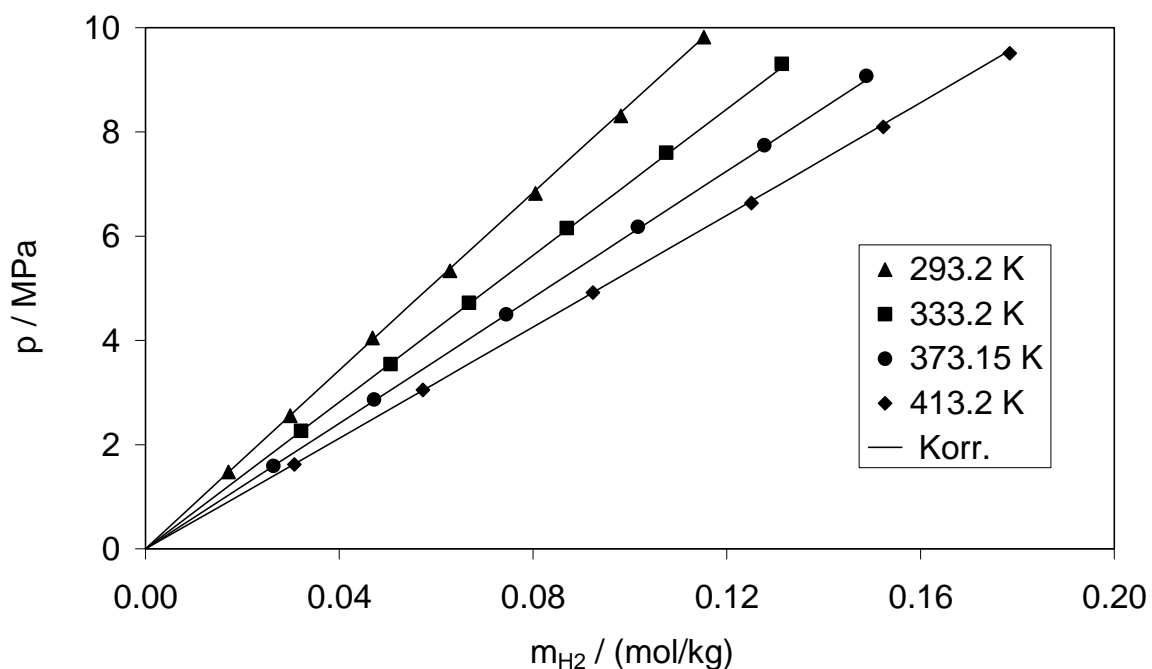


Abb. 39: Löslichkeit von  $\text{H}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Die Dichten und Fugazitätskoeffizienten  $\phi_{\text{H}_2}(T,p)$  von  $\text{H}_2$  wurden nach der in Kap. 5.1.2 vorgestellten Methode bestimmt. Die Abbildung 40 zeigt die Auswertung der Messergebnisse zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,H}_2}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D6 (s. Anhang D) dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H,H}_2} / \text{MPa}) = 2.7778 + 492/(T/\text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_{\text{m}}^{\circ} = (16.686 \pm 0.021) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_{\text{m}}^{\circ} = (4.09 \pm 0.12) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_{\text{m}}^{\circ} = (-42.2 \pm 0.4) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{\text{p}}^{\circ} = 0 \text{ J/(mol K)}.$$

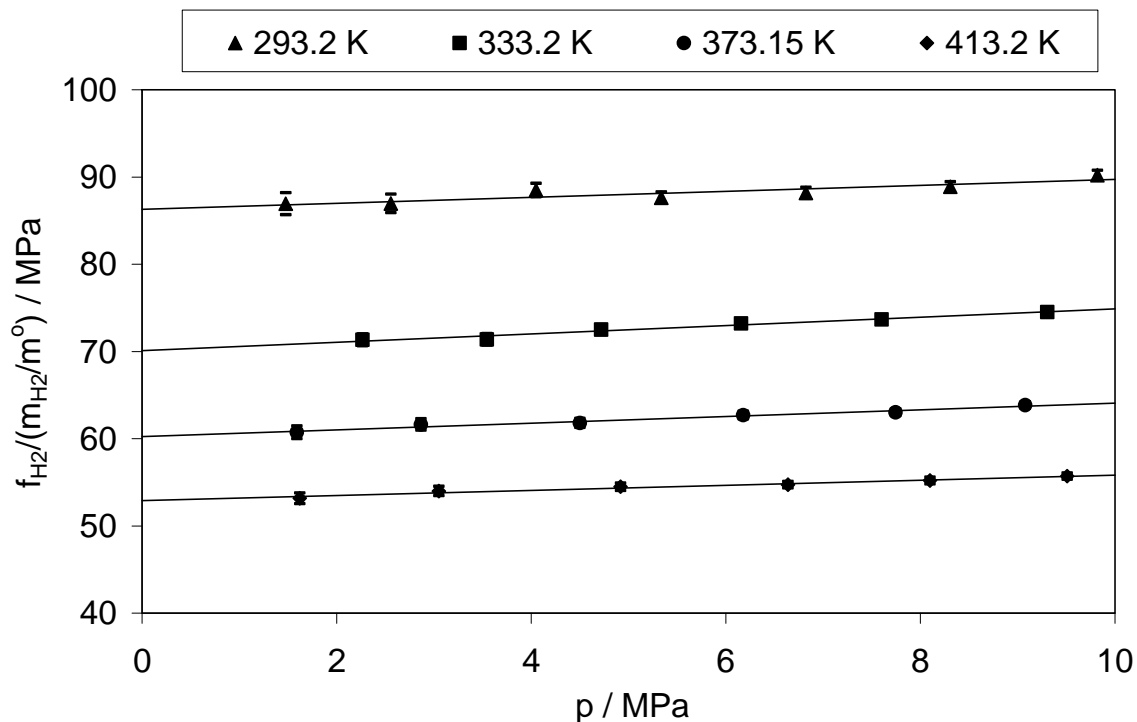


Abb. 40:  $\text{H}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Trf}_2\text{N}]$ : Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die weitere Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der Methode II. Aus den Messwerten für den Löslichkeitsdruck wurde unter Vernachlässigung sowohl binärer als auch ternärer Wechselwirkungsparameter das partielle molare Volumen von  $\text{H}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich durch die empirische Beziehung

$$v_{\text{H}_2, \text{hmim Tf}_2\text{N}}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = -10.7 + 0.076 \cdot (T/\text{K})$$

beschreiben. Damit gelingt eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von  $\text{H}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt 0.49 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 39 erkennbar.

Die Abbildung 41 zeigt einen Vergleich der mit den Zahlenwerten aus der obigen Gleichung für  $v_{\text{H}_2, \text{hmim Tf}_2\text{N}}^\infty$  berechneten volumetrischen Daten mit den aus den volumetrischen Messungen unmittelbar folgenden Zahlenwerten. In der Tabelle C19 (s. Anhang C) sind die aus beiden Auswertungen erhaltenen Zahlenwerte für  $v_{\text{H}_2, \text{hmim Tf}_2\text{N}}^\infty$  angegeben.

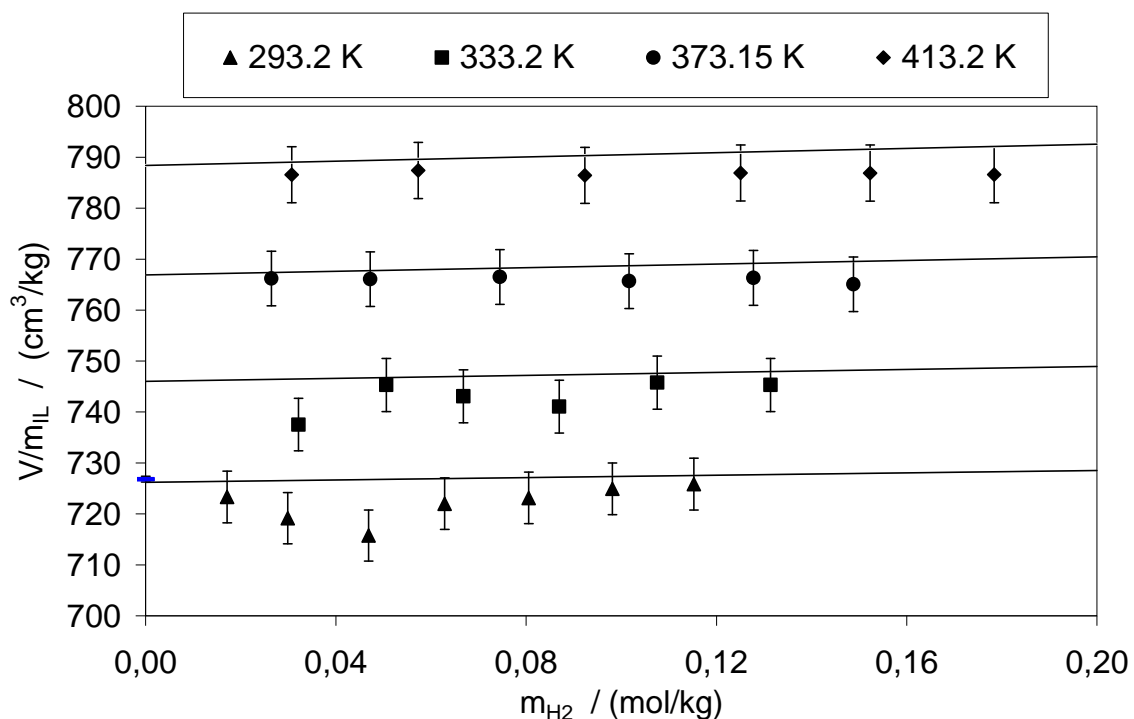


Abb. 41:  $\text{H}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ : Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Symbole).

Wie bei den zuvor diskutierten Systemen mit geringer Gaslöslichkeit ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) liegen die Differenzen der Ergebnisse beider Vorgehensweisen im Rahmen der Unsicherheit der Ergebnisse der volumetrischen Messungen.

### 5.3.3 Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ )

Die Löslichkeit von  $\text{CO}$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C10 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 42 dargestellt.  $\text{CO}$  ist in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  schlecht löslich. So sind z. B. in 1 kg  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  bei  $T = 293 \text{ K}$  und  $p = 2 \text{ MPa}$  nur 0.062 mol (entsprechend 1.73 g)  $\text{CO}$  gelöst. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur nur minimal ab und beträgt bei 413 K und 2 MPa 0.058 mol (entsprechend 1.61 g)  $\text{CO}$  pro kg  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Die Dichten und Fugazitätskoeffizienten  $\phi_{\text{CO}}(T,p)$  von  $\text{CO}$  wurden mit der in Kap. 5.1.1 vorgestellten Methode bestimmt.

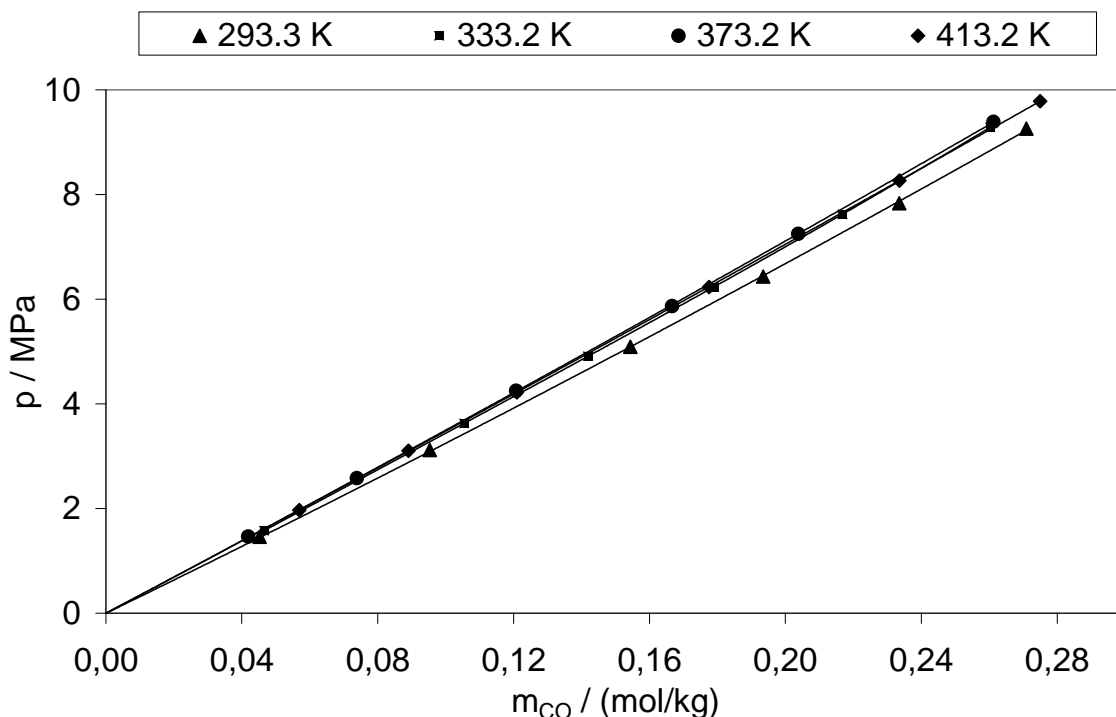


Abb. 42: Löslichkeit von  $\text{CO}$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Die Abbildung 43 zeigt die Auswertung zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C)

zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,CO}}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D7 (s. Anhang D) dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H,CO}} / \text{MPa}) = 5.3954 - 364.2/(T/\text{K}) - 0.002356 \cdot (T/\text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_{\text{m}}^{\circ} = (14.314 \pm 0.020) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_{\text{m}}^{\circ} = (-1.29 \pm 0.13) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_{\text{m}}^{\circ} = (-52.3 \pm 0.4) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{\text{p,m}}^{\circ} = (11.7 \pm 0.9) \text{ J/(mol K)}.$$

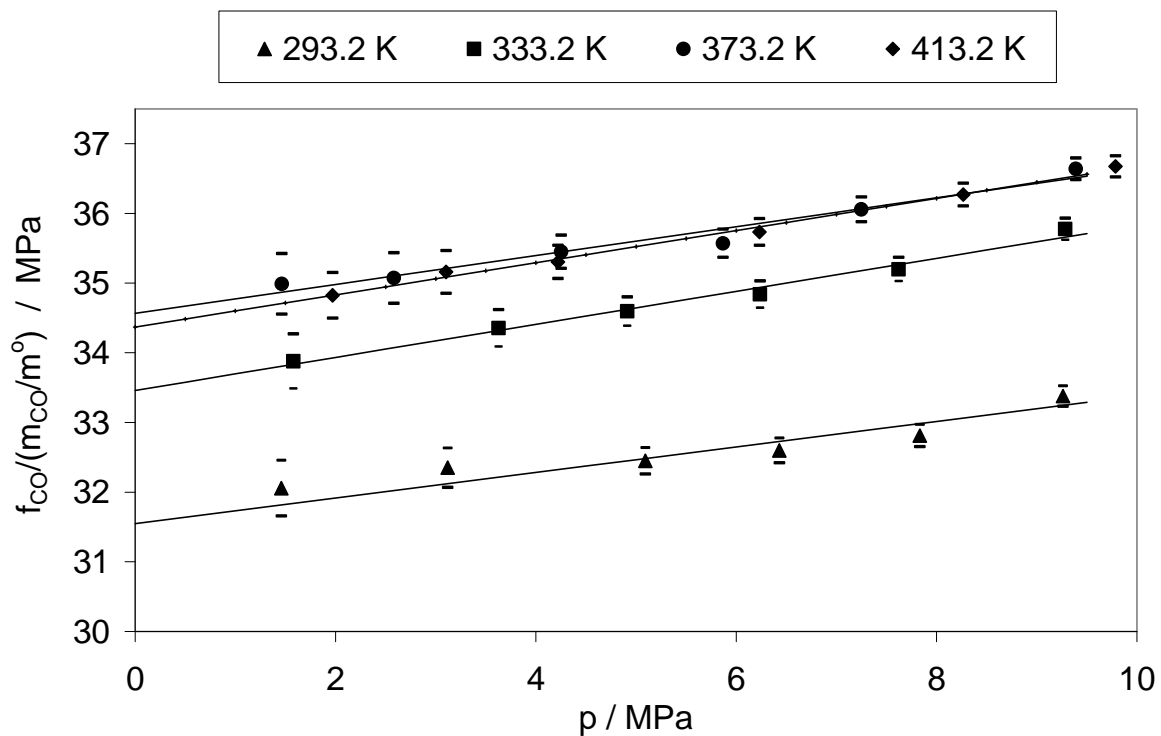


Abb. 43: CO in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die weitere Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der Methode II. Die dabei erhaltenen Zahlenwerte für das partielle molare Volumen  $v_{\text{CO,hmim Tf}_2\text{N}}^{\infty}$  werden durch die empirische Beziehung

$$v_{\text{CO,hmim Tf}_2\text{N}}^{\infty} / (\text{cm}^3/\text{mol}) = -136 + 0.773 \cdot (T/\text{K}) - 0.949 \cdot 10^{-3} \cdot (T/\text{K})^2$$

beschrieben. Unter Vernachlässigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{CO,CO}}^{(0)}$  gelingt auch für dieses System eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von CO in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. Die mittlere relative Abweichung zwischen gemessenen Werten und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten für den Löslichkeitsdruck beträgt 1 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 42 erkennbar.

Die Abbildung 44 zeigt einen Vergleich der mit den Zahlenwerten aus der obigen Gleichung für  $v_{\text{CO,hmim Tf}_2\text{N}}^{\infty}$  berechneten volumetrischen Daten mit den aus den volumetrischen Messungen unmittelbar folgenden Zahlenwerten. In der Tabelle C19 sind die aus beiden Auswertungen erhaltenen Zahlenwerte für  $v_{\text{CO,hmim Tf}_2\text{N}}^{\infty}$  angegeben. Wie bei allen zuvor diskutierten Systemen mit geringer Gaslöslichkeit (CO, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>] sowie H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]) liegen die Differenzen der Ergebnisse beider Vorgehensweisen im Rahmen der Unsicherheit der Ergebnisse der volumetrischen Messungen.

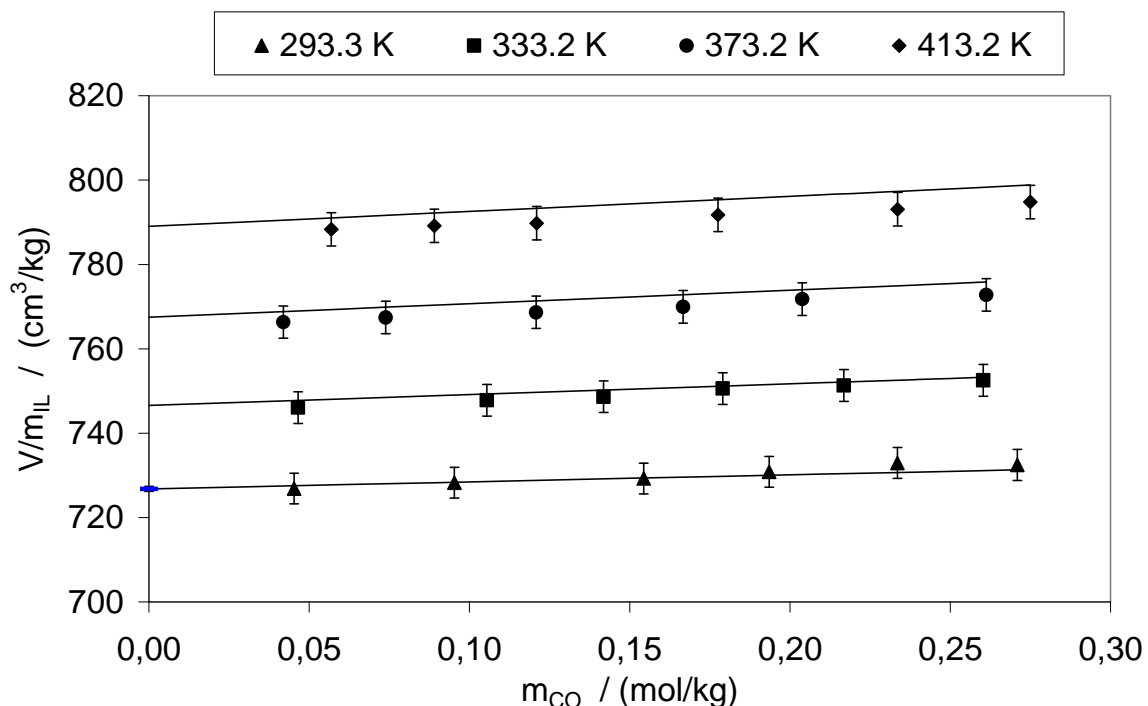


Abb. 44: CO in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Symbole).



### 5.3.4 Methan ( $\text{CH}_4$ )

Die Löslichkeit von  $\text{CH}_4$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C11 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 45 dargestellt.  $\text{CH}_4$  ist in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  zwar schlecht löslich, aber die Löslichkeit ist im Vergleich zu  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  höher. So sind z. B. in 1 kg  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  bei  $T = 293 \text{ K}$  und  $p = 2 \text{ MPa}$  0.14 mol (2.23 g)  $\text{CH}_4$  gelöst. Im Vergleich zu  $\text{CO}$  nimmt die Löslichkeit von  $\text{CH}_4$  mit steigender Temperatur deutlicher ab und beträgt bei 413 K und 2 MPa 0.095 mol (1.52 g)  $\text{CH}_4$  pro kg  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Zur Auswertung der erhaltenen Messergebnisse wurde die Dichte sowie die Fugazität von Methan mit Hilfe der Software „ThermoFluids“ berechnet (vgl. Kap. 4.1.2).

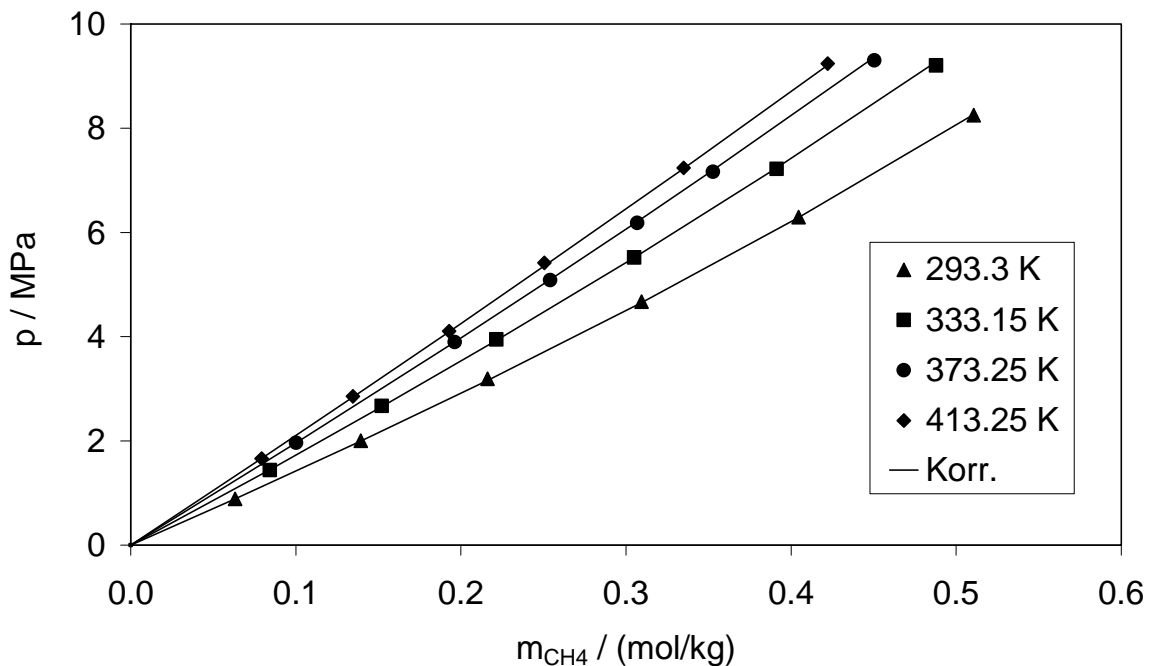


Abb. 45: Löslichkeit von  $\text{CH}_4$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Die Abbildung 46 zeigt die Auswertung zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,CH}_4}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D8 (s. Anhang D) dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{H, CH_4} / \text{MPa}) = 6.4929 - 835.9/(T/K) - 0.003471 \cdot (T/K)$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (12.292 \pm 0.032) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (-4.4 \pm 0.2) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-55.9 \pm 0.6) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = (17.2 \pm 0.4) \text{ J/(mol K)}.$$

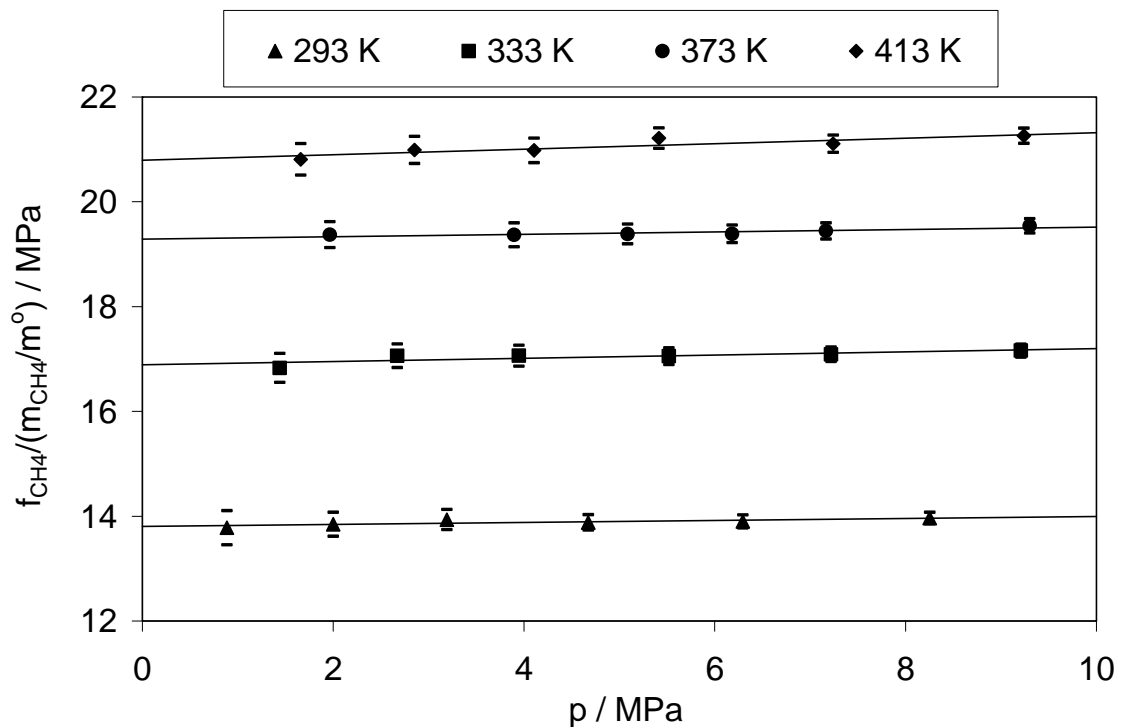


Abb. 46: CH<sub>4</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten

Da die Methode II für die Berechnung des partiellen molaren Volumens von CH<sub>4</sub> bei unendlicher Verdünnung in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] keine gute Ergebnisse liefert, erfolgte die weitere Auswertung der Messergebnisse nach der Methode I, d. h. das partielle molare Volumen von CH<sub>4</sub> bei unendlicher Verdünnung in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] wurde aus einer Auswertung der volumetrischen Messwerte bestimmt und der binäre Wechselwirkungsparameter  $\beta_{CH_4, CH_4}^{(0)}$  wurde – unter Verwendung dieser Zahlenwerte – aus den Meßwerten für den Löslichkeitsdruck bestimmt. Die Abb. 47 zeigt diese Auswertung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C) angegeben. Das

partielle molare Volumen von  $\text{CH}_4$  bei unendlicher Verdünnung in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ist vergleichsweise groß und nur geringfügig von der Temperatur abhängig. Es beträgt im Bereich von 293 K bis 413 K etwa:

$$V_{\text{CH}_4, \text{hmim Tf}_2\text{N}}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 35.85$$

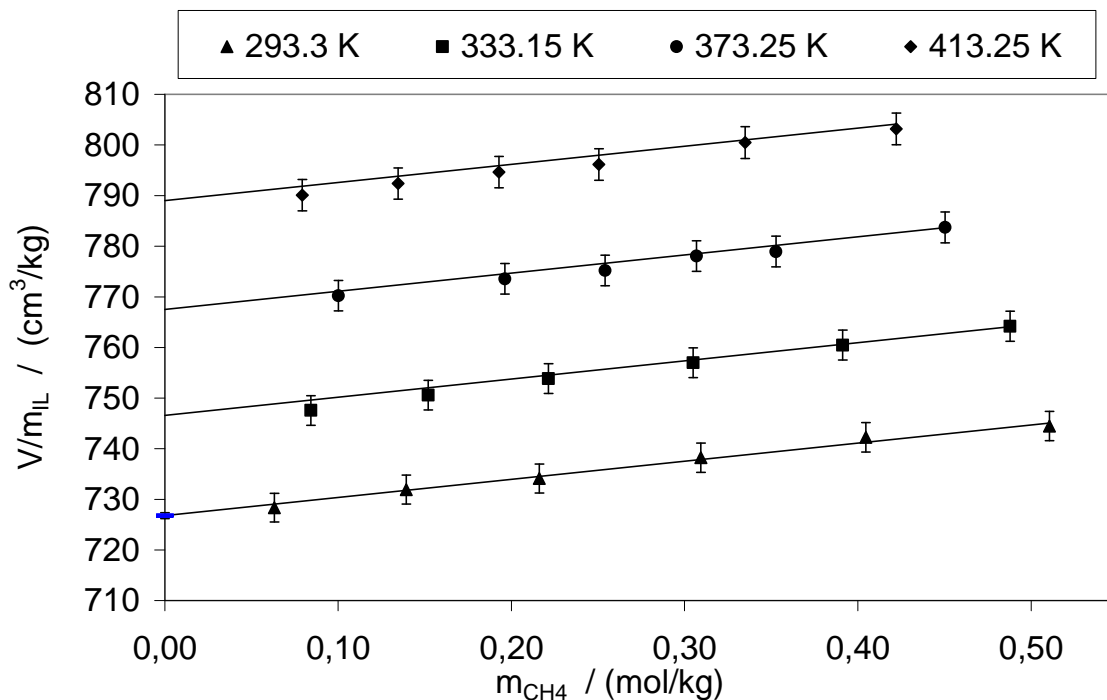


Abb. 47:  $\text{CH}_4$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ : Bestimmung des partiellen molaren Volumens von  $\text{CH}_4$  bei unendlicher Verdünnung in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

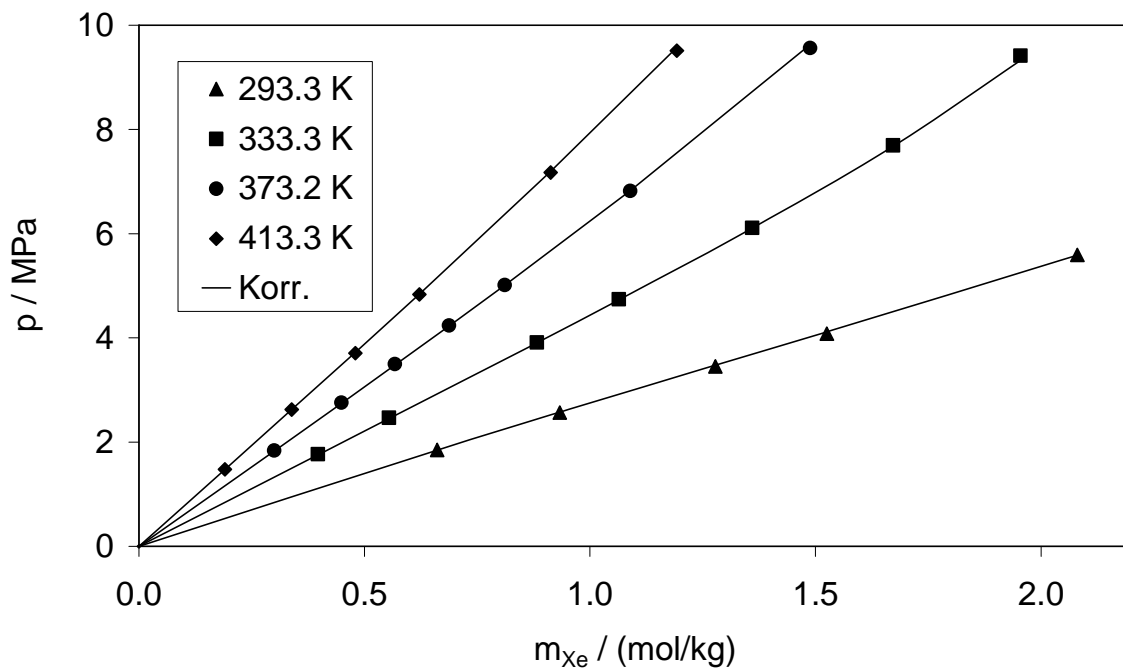
Die in der Abbildung 47 gezeigte Darstellung liefert als Ordinatenabschnitt das molare Volumen der reinen ionischen Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur. In der Tabelle B1.5 im Anhang B sind die so erhaltenen Zahlenwerte mit Messwerten (vgl. Tabelle B1.6 im Anhang B) verglichen. Bei 293.3 K ist die Übereinstimmung sehr gut. Eine zuverlässige Beschreibung der Ergebnisse der Gaslöslichkeitsmessungen (d. h. des Löslichkeitsdrucks) erfordert die Berücksichtigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}^{(0)}$ . Bei der Anpassung an die Messwerte für den Löslichkeitsdruck zeigt sich, dass eine Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf diesen Parameter erforderlich ist:

$$\beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}^{(0)} = -0.0744 - 9.705/(T/K)$$

Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt 0.4 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 45 erkennbar.

### 5.3.5 Xenon (Xe)

Die Löslichkeit von Xe in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von jeweils 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C12 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 48 dargestellt. Xenon ist auch in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] sehr gut löslich. So sind z. B. in 1 kg [hmim][Tf<sub>2</sub>N] bei T = 293 K und p = 2 MPa 0.717 mol (94.14 g) Xe gelöst. Wie zu erwarten nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab und sinkt bei 413 K und 2 MPa auf noch ca. 0.26 mol (etwa 34.14 g) Xe pro kg [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. Die höchsten Gasmolalitäten betrugen 2.1. Zur Auswertung der erhaltenen Messergebnisse wurde die Dichte sowie die Fugazität von Xenon mit Hilfe der Software „ThermoFluids“ berechnet (vgl. Kap. 4.1.2).

Abb. 48: Löslichkeit von Xe in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

Die Abbildung 49 zeigt die Auswertung zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H,Xe}}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D9 im Anhang D dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H,Xe}} / \text{MPa}) = 6.3357 - 1321.4 / (T / \text{K}) - 0.00265 \cdot (T / \text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_{\text{m}}^{\circ} = (8.474 \pm 0.024) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_{\text{m}}^{\circ} = (-9.02 \pm 0.16) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_{\text{m}}^{\circ} = (-58.69 \pm 0.45) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{\text{p,m}}^{\circ} = (13.14 \pm 0.13) \text{ J/(mol K)}.$$

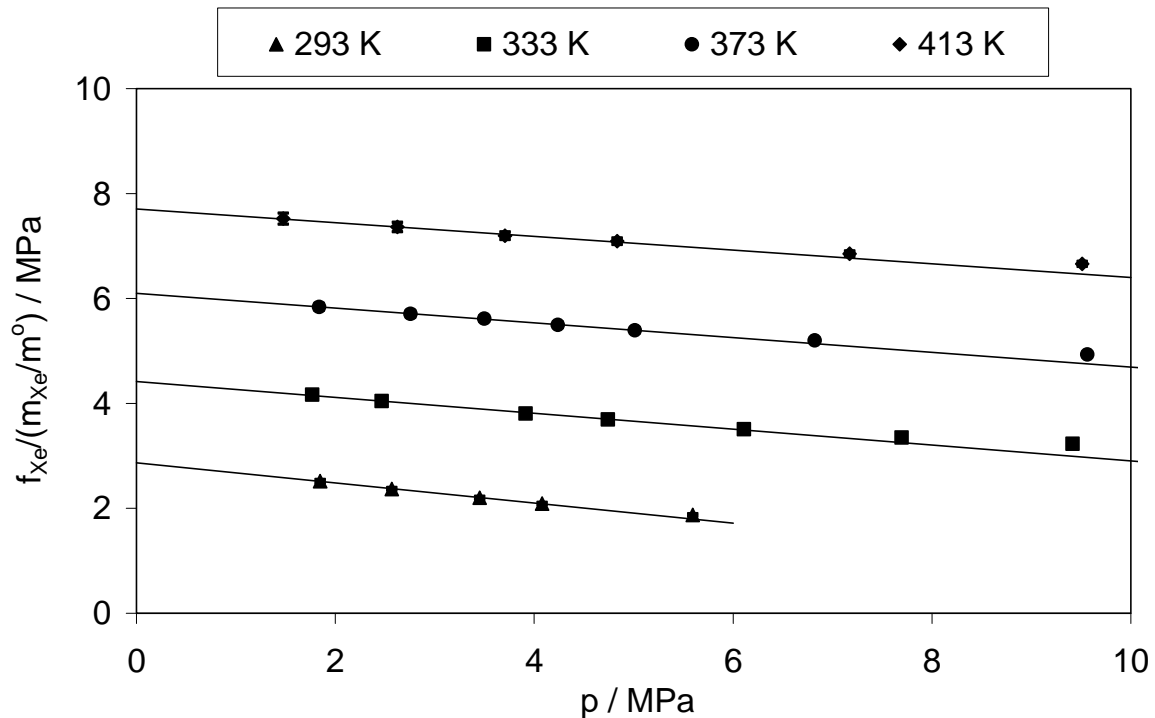


Abb. 49: Xe in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten

Da sich Xe in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] sehr gut löst, erfolgte die weitere Auswertung der Messergebnisse nach der Methode I, d. h. das partielle molare Volumen von Xe bei unendlicher Verdünnung in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] wurde aus einer Auswertung der volumetrischen Messwerte bestimmt und der binäre Wechselwirkungsparameter  $\beta_{\text{Xe, Xe}}^{(0)}$  wurde – unter Verwendung dieser Zahlenwerte – aus den Messwerten für den Löslichkeitsdruck bestimmt. Die Abb. 50 zeigt diese Auswertung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C) angegeben. Das partielle molare Volumen von Xe bei unendlicher Verdünnung in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] ist relativ hoch und von der Temperatur nur gering abhängig. Es beträgt bei 293 K etwa 50.1 cm<sup>3</sup>/mol und bei 413 K etwa 52.9 cm<sup>3</sup>/mol. Die Ergebnisse können durch folgende empirische Gleichung beschrieben werden:

$$v_{\text{Xe, [hmim][Tf}_2\text{N}]}^{\infty} / (\text{cm}^3 / \text{mol}) = 43.31 + 0.023 \cdot (T / \text{K}) - 0.265 \cdot 10^{-4} (T / \text{K})^2$$

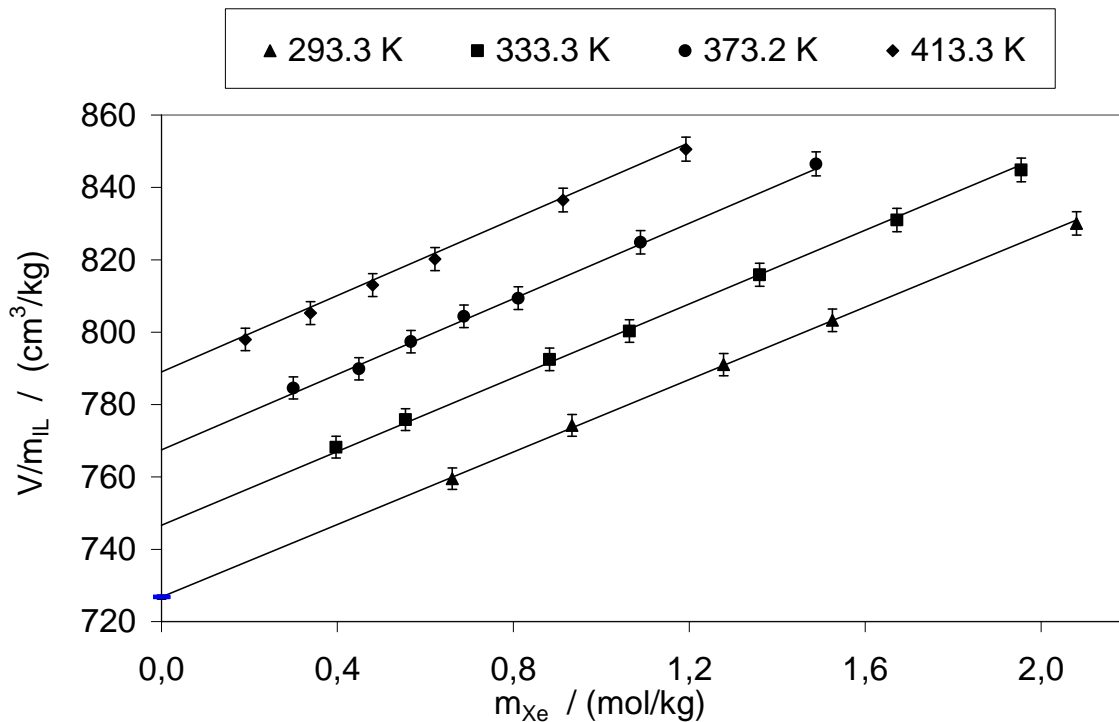


Abb. 50: Xe in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Xe bei unendlicher Verdünnung in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

Die in der Abbildung 50 gezeigte Darstellung liefert als Ordinatenabschnitt das molare Volumen der reinen ionischen Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur. In der Tabelle B1.5 im Anhang B sind die so erhaltenen Zahlenwerte mit Messwerten (vgl. Tabelle B1.6 im Anhang B) verglichen. Bei 293.3 K ist die Übereinstimmung sehr gut. Eine zuverlässige Beschreibung der Ergebnisse der Gaslöslichkeitsmessungen (d. h. des Löslichkeitsdrucks) erfordert die Berücksichtigung der binären und ternären Wechselwirkungsparameter  $\beta_{Xe, Xe}^{(0)}$  und  $\mu_{Xe, Xe, Xe}$ . Bei der Anpassung an die Messwerte für den Löslichkeitsdruck zeigt sich, dass eine Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf diesen Parameter erforderlich ist:

$$\beta_{Xe, Xe}^{(0)} = -0.1333 + 0.8535/(T/K)$$

$$\mu_{Xe, Xe, Xe} = 0.01226 - 2.3107/(T/K)$$

Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität)

berechneten Werten beträgt nur 0.39 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 48 erkennbar.

### 5.3.6 Sauerstoff ( $O_2$ )

Die Löslichkeit von  $O_2$  in  $[hmim][Tf_2N]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle C13 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 51 dargestellt.  $O_2$  ist in  $[hmim][Tf_2N]$  schlecht löslich. So sind z. B. in 1 kg  $[hmim][Tf_2N]$  bei  $T = 293$  K und  $p = 2$  MPa nur 0.078 mol (2.50 g)  $O_2$  gelöst. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur etwas ab und beträgt bei 413 K und 2 MPa 0.067 mol (2.15 g)  $O_2$  pro kg  $[hmim][Tf_2N]$ . Im Rahmen einer Messung bei 413 K war die ionische Flüssigkeit per Zufall während der Einstellung des Gleichgewichts länger als gewöhnlich über einen Zeitraum von 12 Stunden im Kontakt mit  $O_2$ , und es wurde eine Veränderung der Probe festgestellt, was sich in einer eindeutig erkennbaren Verfärbung und in einer wesentlich niedrigeren Gleichgewichtslöslichkeit manifestierte. Deswegen wurden bei dieser hohen Temperatur keine weiteren Messungen durchgeführt. Die Dichten und Fugazitätskoeffizienten  $\phi_{O_2}(T,p)$  von  $O_2$  wurden mit der in Kap. 5.1.3 vorgestellten Methode bestimmt.

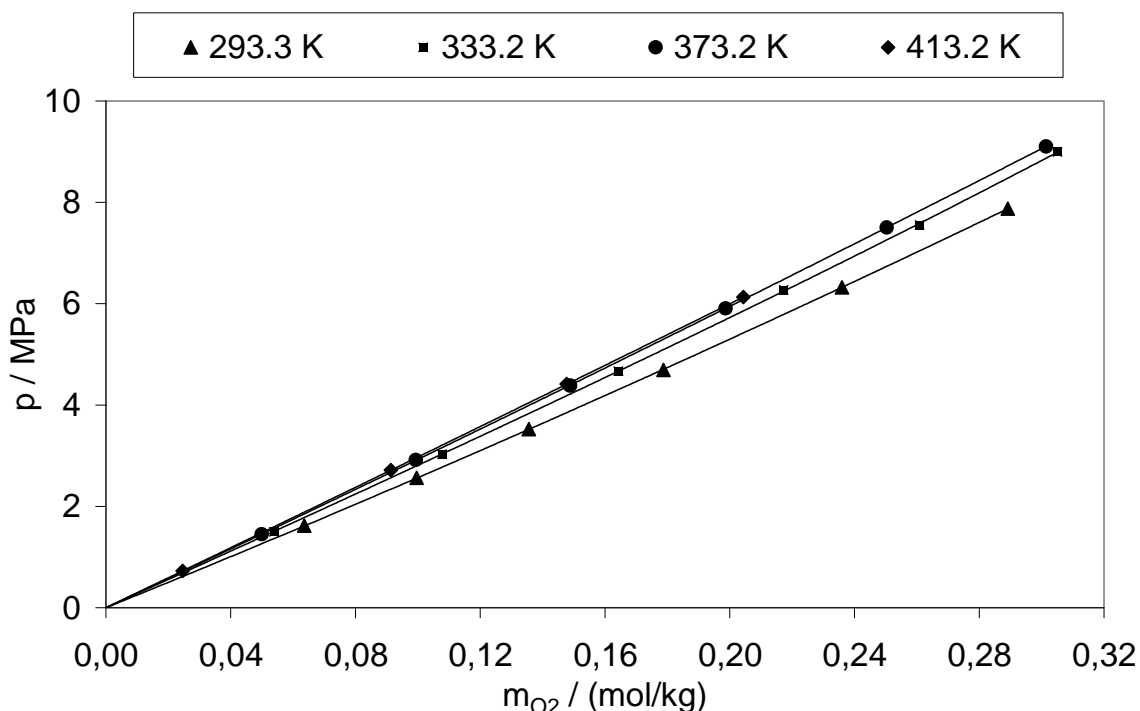


Abb. 51: Löslichkeit von  $O_2$  in  $[hmim][Tf_2N]$



Die Abbildung 52 zeigt die Auswertung zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H},\text{O}_2}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D10 (s. Anhang D) dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H},\text{O}_2} / \text{MPa}) = 5.7618 - 505.1/(T/\text{K}) - 0.002802 \cdot (T/\text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_{\text{m}}^{\circ} = (13.722 \pm 0.029) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_{\text{m}}^{\circ} = (-2.13 \pm 0.13) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_{\text{m}}^{\circ} = (-53.2 \pm 0.3) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{\text{p,m}}^{\circ} = (13.9 \pm 2.0) \text{ J/(mol K)}.$$

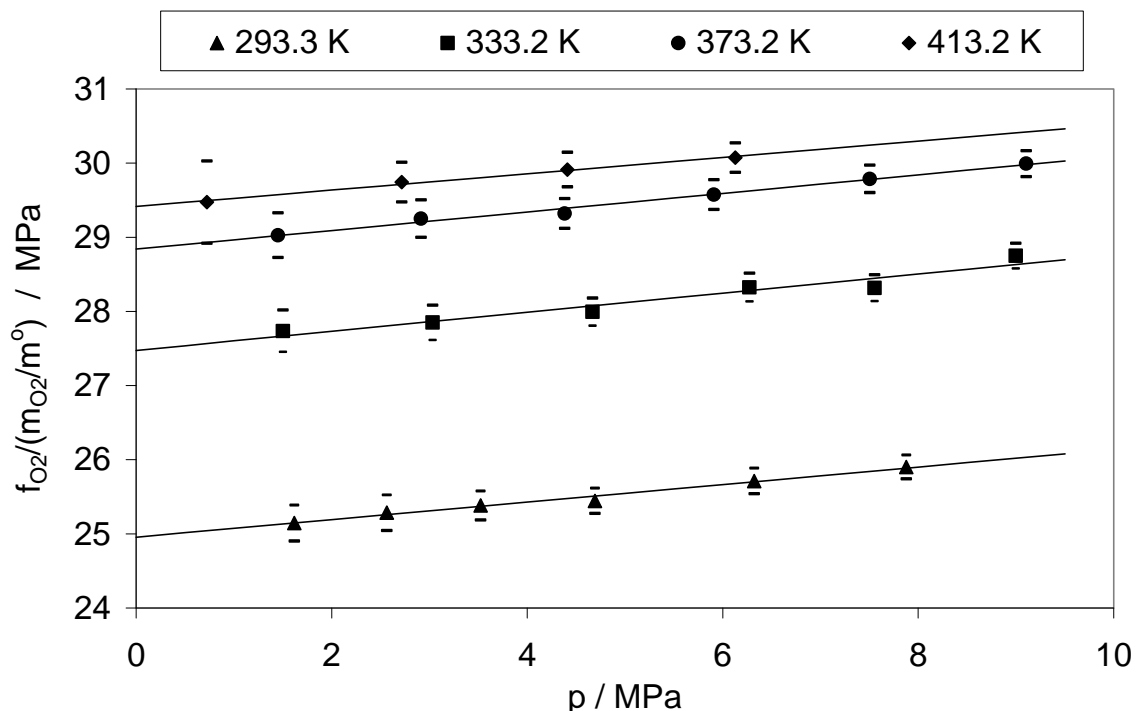


Abb. 52: O<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die weitere Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der Methode II. Die dabei erhaltenen Zahlenwerte für das partielle molare Volumen  $v_{\text{O}_2, [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}^\infty$  betragen bei allen Temperaturen:

$$v_{\text{O}_2, [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 12.7$$

beschrieben. Unter Vernachlässigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{O}_2, \text{O}_2}^{(0)}$  gelingt auch für dieses System eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von  $\text{O}_2$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt 1 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 51 erkennbar.

Die Abbildung 53 zeigt einen Vergleich der mit diesem Zahlenwert für  $v_{\text{O}_2, \text{hmim Tf}_2\text{N}}^\infty$  berechneten volumetrischen Daten mit den aus den volumetrischen Messungen unmittelbar folgenden Zahlenwerten. In der Tabelle C19 (s. Anhang C) sind die aus beiden Auswertungen folgenden Zahlenwerte für  $v_{\text{O}_2, \text{hmim Tf}_2\text{N}}^\infty$  angegeben. Wie bereits bei allen zuvor diskutierten Systemen mit geringer Gaslöslichkeit ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  sowie  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ ) und  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  liegen die Differenzen zwischen den Ergebnissen beider Vorgehensweisen im Rahmen der Unsicherheit der Ergebnisse der volumetrischen Messungen.

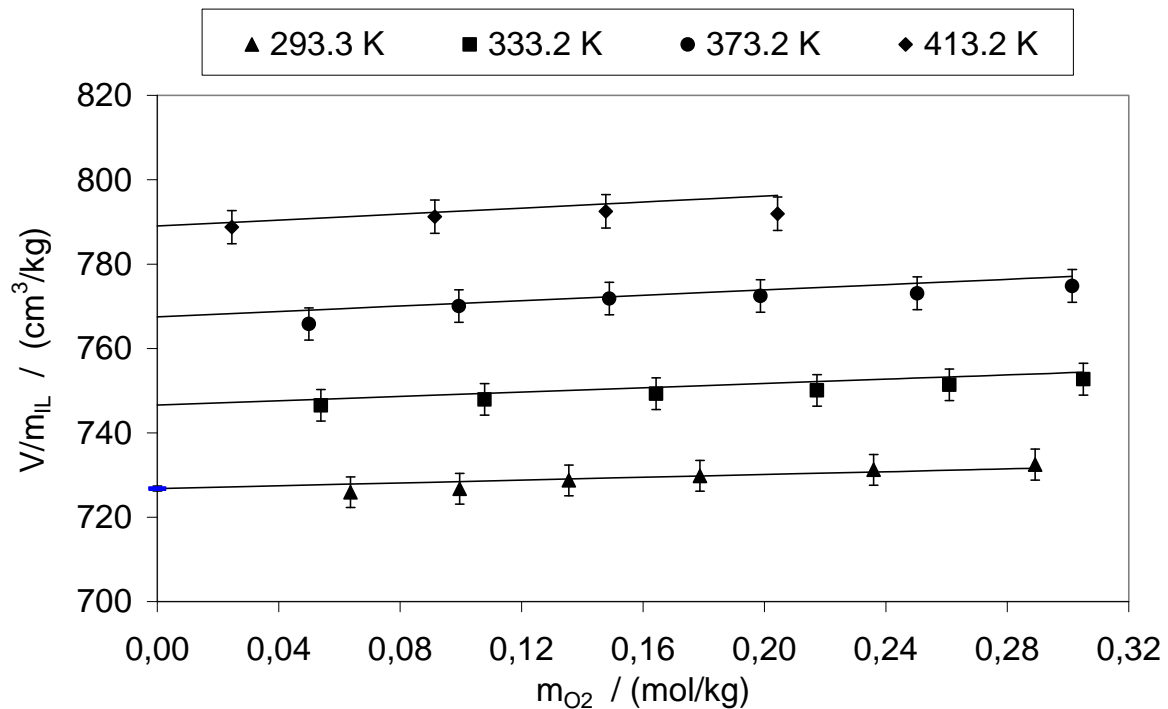
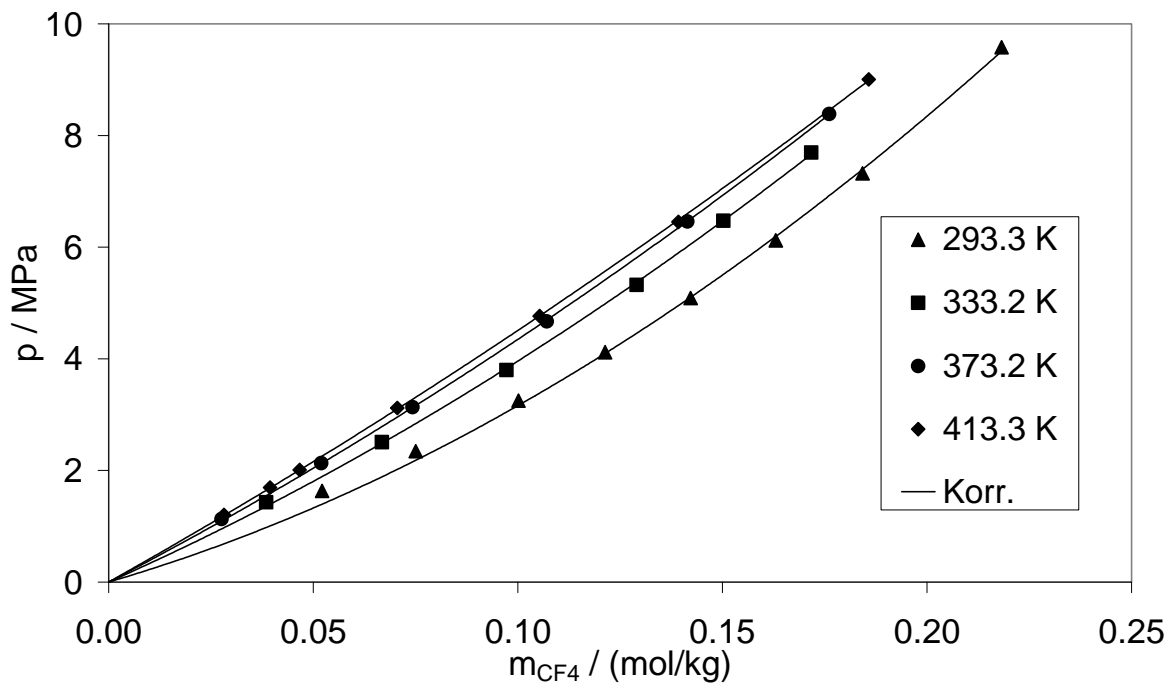


Abb. 53:  $O_2$  in  $[hmim][Tf_2N]$ : Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Symbole).

### 5.3.7 Tetrafluormethan ( $CF_4$ )

Die Löslichkeit von  $CF_4$  in  $[hmim][Tf_2N]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C14 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 54 dargestellt.  $CF_4$  ist in  $[hmim][Tf_2N]$  schlecht und zudem äußerst langsam löslich. So sind z. B. in 1 kg  $[hmim][Tf_2N]$  bei  $T = 293$  K und  $p = 2$  MPa nur 0.064 mol (5.63 g)  $CF_4$  gelöst. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur etwas ab und beträgt bei 413 K und 2 MPa 0.046 mol (etwa 4.05 g)  $CF_4$  pro kg  $[hmim][Tf_2N]$ . Bei der Auswertung der erhaltenen Messergebnisse wurde die Dichte sowie die Fugazität von  $CF_4$  mit Hilfe der Software REFPROP berechnet.


 Abb. 54: Löslichkeit von  $\text{CF}_4$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 

Die Abbildung 55 zeigt die Auswertung zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C19 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstante  $k_{\text{H},\text{CF}_4}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D11 (s. Anhang D) dargestellt.

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{\text{H},\text{CF}_4} / \text{MPa}) = 7.537 - 893.8 / (T / \text{K}) - 0.003977 \cdot (T / \text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_{\text{m}}^{\circ} = (14.02 \pm 0.03) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_{\text{m}}^{\circ} = (-4.5 \pm 0.2) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_{\text{m}}^{\circ} = (-62.1 \pm 0.5) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{\text{p,m}}^{\circ} = (19.8 \pm 0.4) \text{ J/(mol K)}.$$

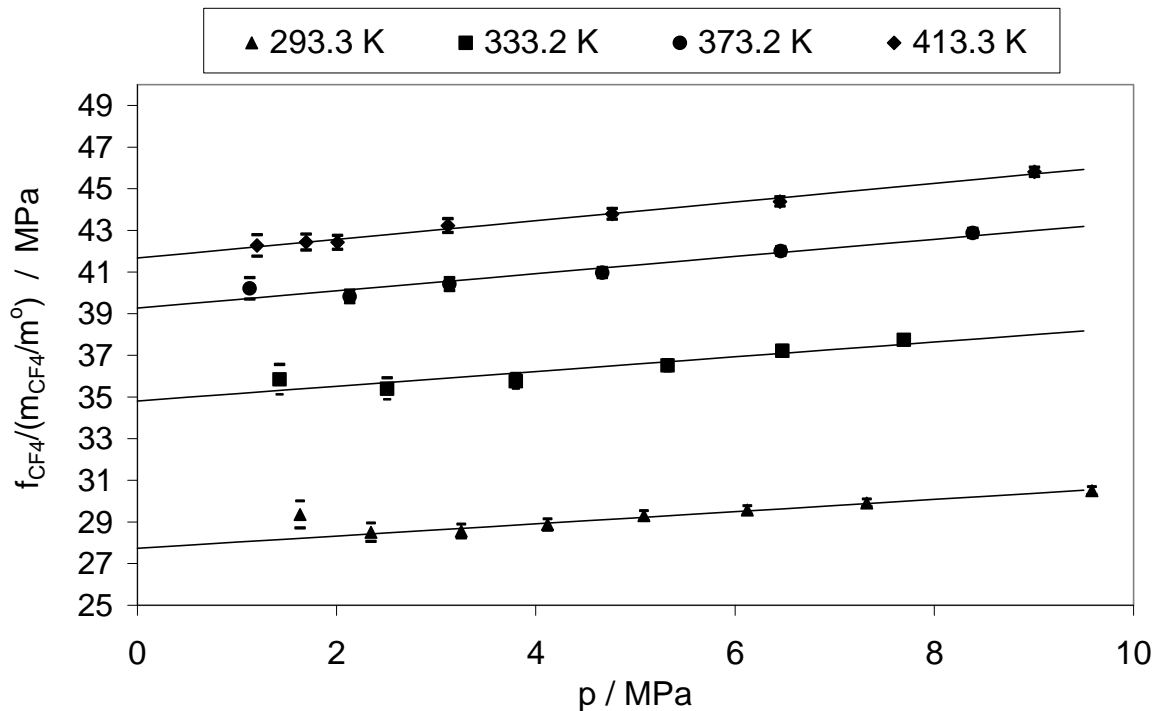


Abb. 55: CF<sub>4</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die weitere Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der Methode II. Die dabei erhaltenen Zahlenwerte für das partielle molare Volumen  $v_{\text{CF}_4, [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}^\infty$  werden durch die empirische Beziehung

$$v_{\text{CF}_4, [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}^\infty / (\text{cm}^3 / \text{mol}) = -261.4 + 1.61 \cdot (T / \text{K}) - 2.16 \cdot 10^{-3} \cdot (T / \text{K})^2$$

beschrieben. Unter Vernachlässigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{CF}_4, \text{CF}_4}^{(0)}$  gelingt auch hier eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von CF<sub>4</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt nur 1.1 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 54 erkennbar.

Die Abbildung 56 zeigt einen Vergleich der mit den Zahlenwerten aus der obigen Gleichung für  $v_{\text{CF}_4, [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}^\infty$  berechneten volumetrischen Daten mit den aus den volumetrischen Messungen unmittelbar folgenden Zahlenwerten. In der Tabelle C19 (s. Anhang C) sind die aus beiden Auswertungen folgenden Zahlenwerte für  $v_{\text{CF}_4, [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}^\infty$  angegeben. Wie bei allen zuvor diskutierten Systemen mit geringer Gaslöslichkeit (CO, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>] sowie H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> in

[bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]) und H<sub>2</sub> und CO in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] liegen die Differenzen zwischen den Ergebnissen beider Vorgehensweisen im Rahmen der Unsicherheit der Ergebnisse der volumetrischen Messungen.

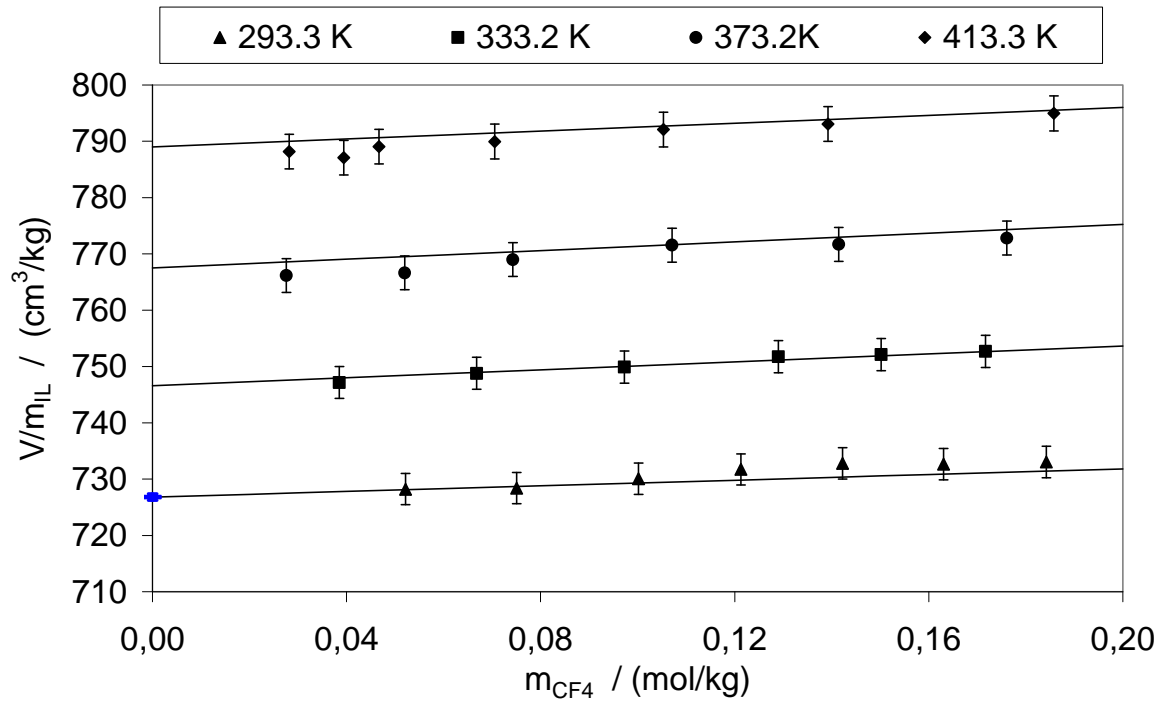


Abb. 56: CF<sub>4</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Symbole).

## 5.4 Löslichkeit in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]

### 5.4.1 Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)

Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von jeweils 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C15 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 57 dargestellt. CO<sub>2</sub> ist auch in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] ein gut lösliches Gas. So sind z. B. in 1 kg [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] bei T = 293 K und p = 2 MPa ca. 1.72 mol (etwa 75.7 g) CO<sub>2</sub> gelöst. Erwartungsgemäß nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab und verringert sich bei 413 K und 2 MPa auf nur noch ca. 0.34 mol (etwa 15.0 g) CO<sub>2</sub> pro kg [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]. Die gemessene Gasmolalität steigt auf Werte bis nahezu 4.5. Zur Auswertung wurde die Dichte und die Fugazität von CO<sub>2</sub> mit Hilfe der Software „ThermoFluids“ berechnet (vgl. Kap. 4.1.2).

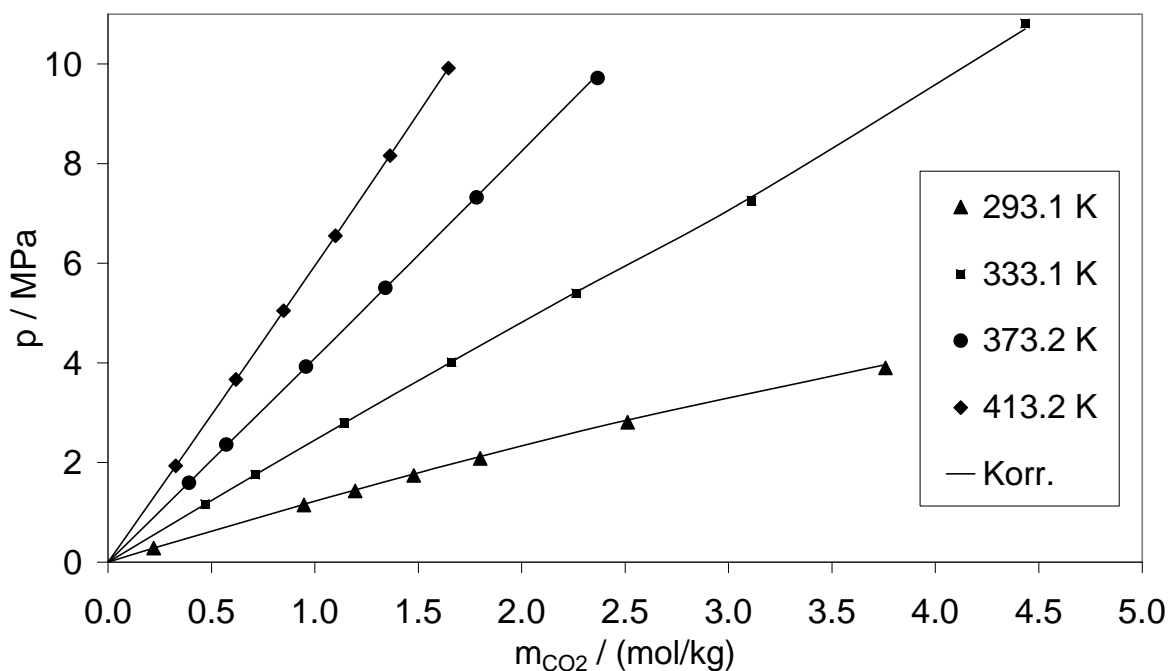


Abb. 57: Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]

Die Auswertung zur Bestimmung der Henryschen Konstanten ist in der Abbildung 58 dargestellt. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C20 (s. Anhang C) zusammen mit ihren geschätzten Unsicherheiten (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben.

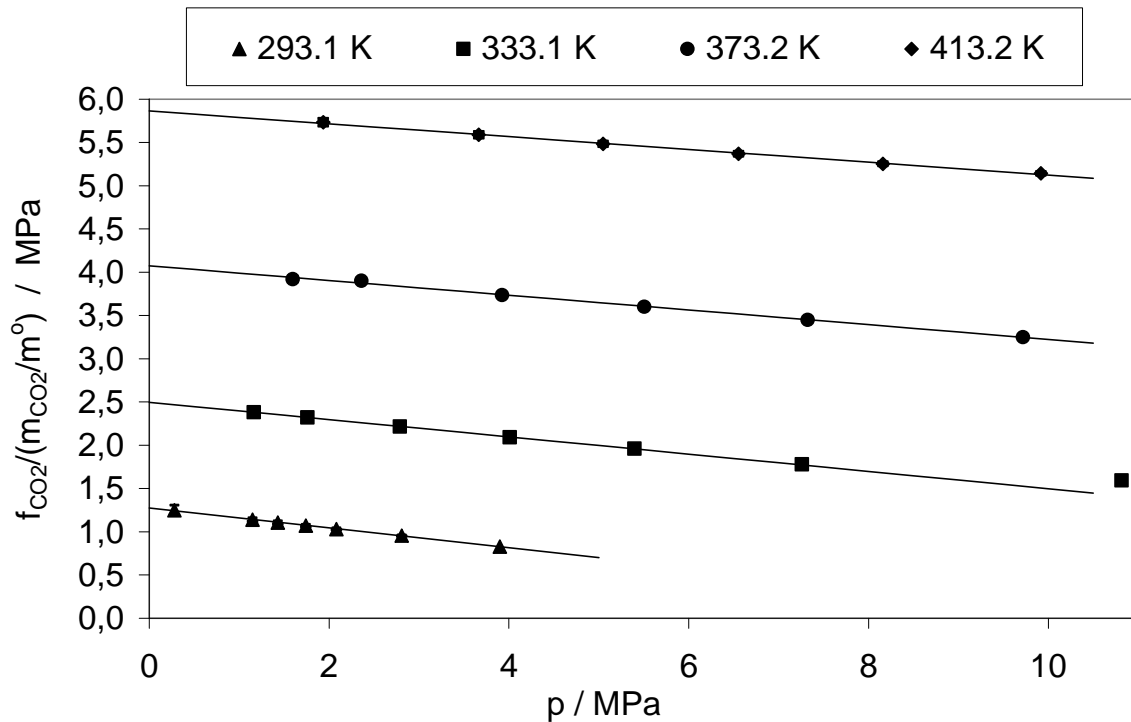


Abb. 58: CO<sub>2</sub> in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]: Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die Unsicherheiten wurden analog zu den anderen Systemen mit CO<sub>2</sub> abgeschätzt. Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{H,CO_2} / \text{MPa}) = 8.5128 - 2057 / (T / \text{K}) - 0.004274 \cdot (T / \text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (6.553 \pm 0.033) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (-13.94 \pm 0.21) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-68.3 \pm 0.7) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = (21.2 \pm 1.5) \text{ J/(mol K)}.$$

Da sich CO<sub>2</sub> in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] sehr gut löst, erfolgte die weitere Auswertung der Messergebnisse nach der Methode I, d. h. das partielle molare Volumen von CO<sub>2</sub> bei unendlicher Verdünnung in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] wurde aus einer Auswertung der volumetrischen Messwerte bestimmt und der binäre Wechselwirkungsparameter  $\beta_{CO_2,CO_2}^{(0)}$  wurde – unter Verwendung dieser Zahlenwerte – aus den Messwerten für den Löslichkeitsdruck bestimmt. Die Abb. 59 zeigt die Auswertung der



volumetrischen Messwerte und die Ergebnisse sind in der Tabelle C20 (s. Anhang C) angegeben. Das partielle molare Volumen von  $\text{CO}_2$  bei unendlicher Verdünnung in  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ist vergleichsweise groß und nur wenig von der Temperatur abhängig. Es beträgt bei 293 K etwa  $38.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und bei 413 K etwa  $43.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Die Ergebnisse können durch folgende empirische Gleichung beschrieben werden:

$$V_{\text{CO}_2, \text{bmpy Tf}_2\text{N}}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 27.18 + 0.04 \cdot (T/\text{K})$$

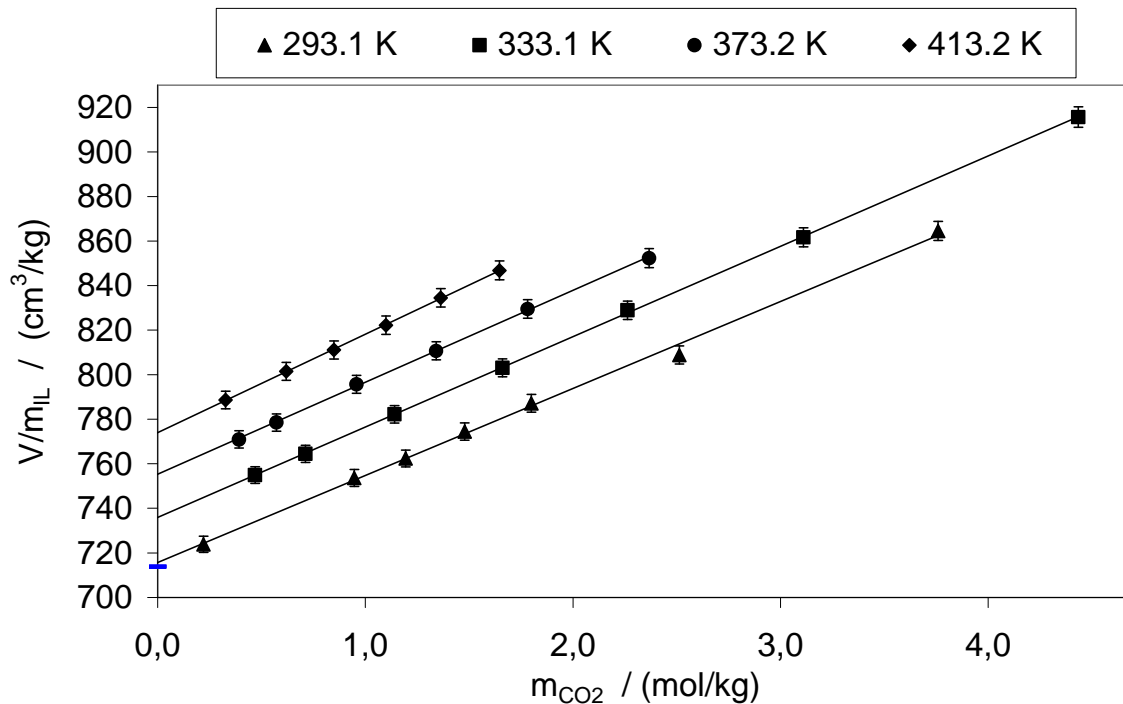


Abb. 59:  $\text{CO}_2$  in  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ : Bestimmung des partiellen molaren Volumens von  $\text{CO}_2$  bei unendlicher Verdünnung in  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Die in der Abbildung 59 gezeigte Darstellung liefert als Ordinatenabschnitt das molare Volumen der reinen ionischen Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur. Bei 293.1 K ist die Übereinstimmung mit dem Mithilfe eines Biegeschwingers erhaltenen Zahlenwert (vgl. Tabelle B1.6) sehr gut. Eine zuverlässige Beschreibung der Ergebnisse der Gaslöslichkeitsmessungen (d. h. des Löslichkeitsdrucks) erfordert – wegen der bei hohen Drücken hohen Molalität des gelösten Gases – die Berücksichtigung des binären Wechselwirkungsparameters  $\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}^{(0)}$ . Bei der Anpassung an die Messwerte für den Löslichkeitsdruck zeigt sich, dass eine

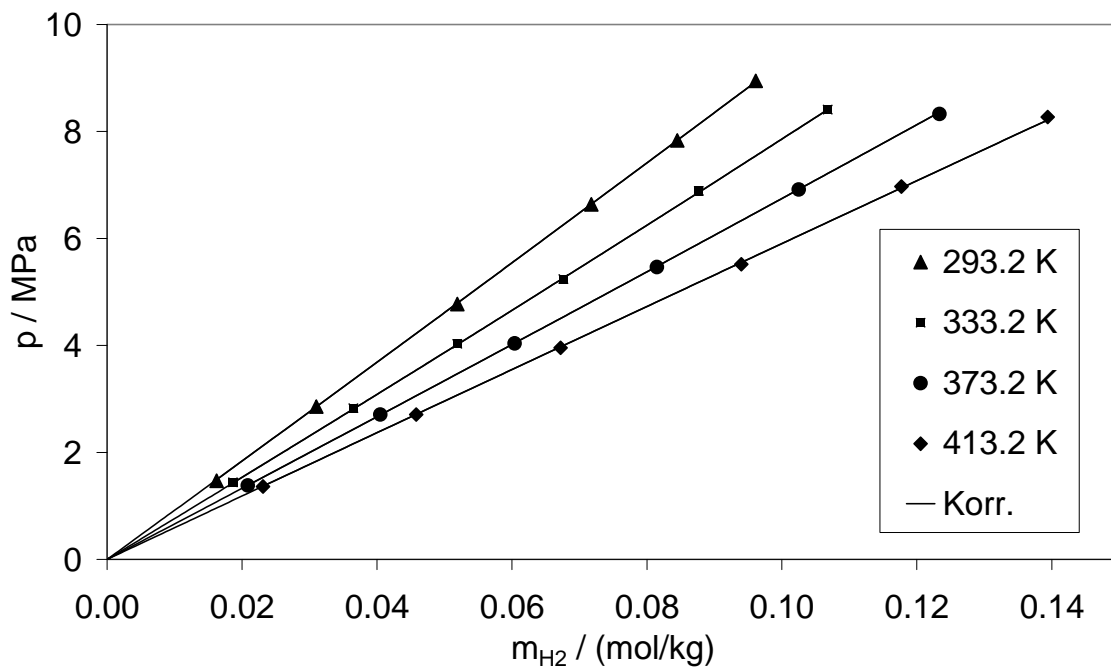
Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf diesen Parameter erforderlich ist:

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}^{(0)} = -0.1127 + 14.41/(T/\text{K})$$

Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt 0.61 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 57 erkennbar.

### 5.4.2 Wasserstoff ( $\text{H}_2$ )

Die Löslichkeit von  $\text{H}_2$  in  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  wurde bei Temperaturen von 293 bis 413 K in Abständen von 40 K bei Drücken bis zu 10 MPa gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle C16 im Anhang C zusammengestellt und in der Abbildung 60 dargestellt.  $\text{H}_2$  ist in  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  schlecht löslich. So sind z. B. in 1 kg  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  bei  $T = 293 \text{ K}$  und  $p = 2 \text{ MPa}$  lediglich 0.022 mol (0.044 g)  $\text{H}_2$  gelöst, und die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Sie beträgt bei 413 K und 2 MPa 0.034 mol (0.068 g)  $\text{H}_2$  pro kg  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Die Dichten und Fugazitätskoeffizienten  $\phi_{\text{H}_2}(T, p)$  von  $\text{H}_2$  werden mit der nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung berechnet. Der hier verwendete zweite Virialkoeffizient  $B_{\text{H}_2, \text{H}_2}$  ist in Kap. 5.1.2 angegeben – vgl. Gl. (Seite 50). Die Abbildung 61 zeigt die Auftragung der Meßergebnisse zur Bestimmung der Henryschen Konstanten. Die Henryschen Konstanten sind in der Tabelle C20 (s. Anhang C) zusammen mit der geschätzten Unsicherheit (ca. 1 bis 1.5 %) angegeben, und die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H}, \text{H}_2}(T)$  von der Temperatur ist in der Abbildung D13 (s. Anhang D) dargestellt.

Abb. 60: Löslichkeit von  $H_2$  in  $[bmpy][Tf_2N]$ 

Im Rahmen der Unsicherheit können die Henryschen Konstanten durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(k_{H,H_2} / \text{MPa}) = 3.5746 + 343 / (T / \text{K}) - 0.0008 \cdot (T / \text{K})$$

Damit erhält man für die Transfergrößen im Standardzustand

$$\Delta_{\text{Lös}} G_m^\circ = (16.832 \pm 0.033) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} H_m^\circ = (3.45 \pm 0.18) \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} S_m^\circ = (-44.90 \pm 0.61) \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta_{\text{Lös}} C_{p,m}^\circ = 0 \text{ J/(mol K)}.$$

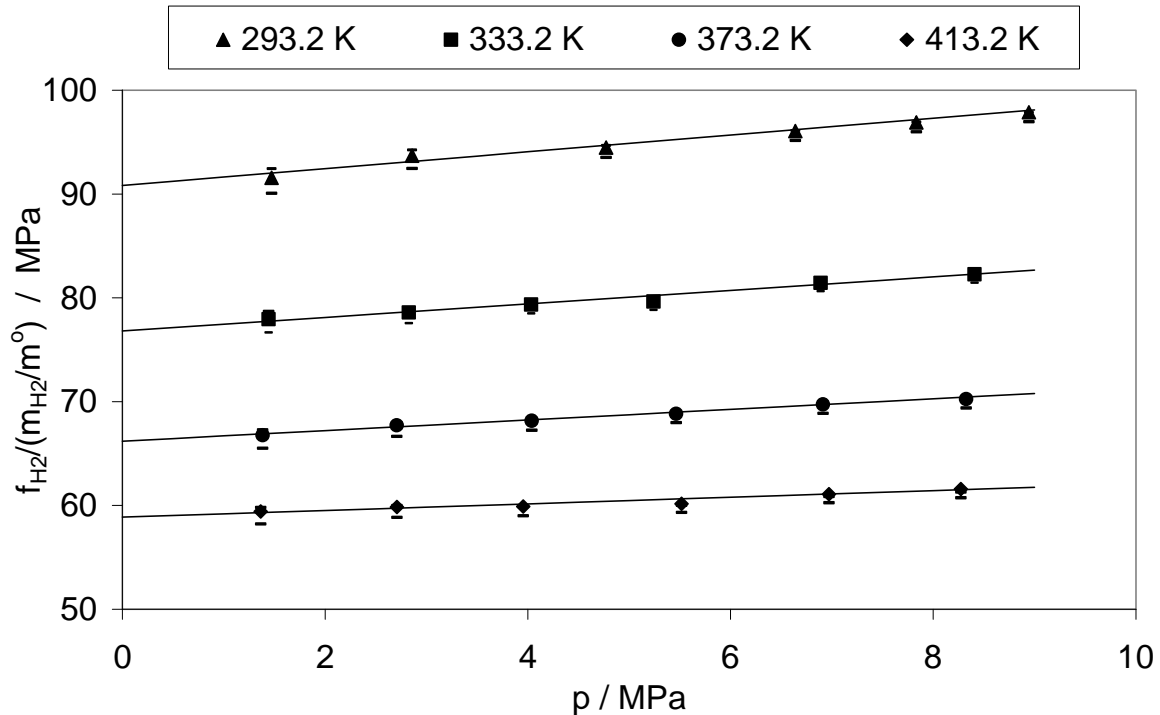


Abb. 61: H<sub>2</sub> in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]: Extrapolation zur Bestimmung der Henryschen Konstanten

Die weitere Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit der Methode II. Aus den Messwerten für den Löslichkeitsdruck wurde (unter Vernachlässigung binärer und ternärer Wechselwirkungsparameter) das partielle molare Volumen von H<sub>2</sub> in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich durch den empirisch ermittelten Wert:

$$v_{\text{H}_2, [\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]}^{\infty} / (\text{cm}^3/\text{mol}) = 21$$

beschreiben. Damit gelingt eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von Wasserstoff in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]. Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen Werten für den Löslichkeitsdruck und den (bei Vorgabe von Temperatur und Gasmolalität) berechneten Werten beträgt hier 0.35 %. Diese gute Übereinstimmung ist auch aus der Abbildung 60 erkennbar.

Die Abbildung 62 zeigt einen Vergleich der mit diesem Zahlenwert für  $v_{\text{H}_2, [\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]}^{\infty}$  berechneten volumetrischen Daten mit den aus den volumetrischen Messungen unmittelbar folgenden Zahlenwerten. In der Tabelle C20 sind die aus beiden Auswertungen folgenden Zahlenwerte für  $v_{\text{H}_2, \text{bmpy Tf}_2\text{N}}^{\infty}$  angegeben. Wie bei allen zuvor diskutierten Systemen mit geringer Gaslöslichkeit liegen die Differenzen der

Ergebnisse aus beiden Vorgehensweisen im Rahmen der Unsicherheit der Ergebnisse der volumetrischen Messungen.

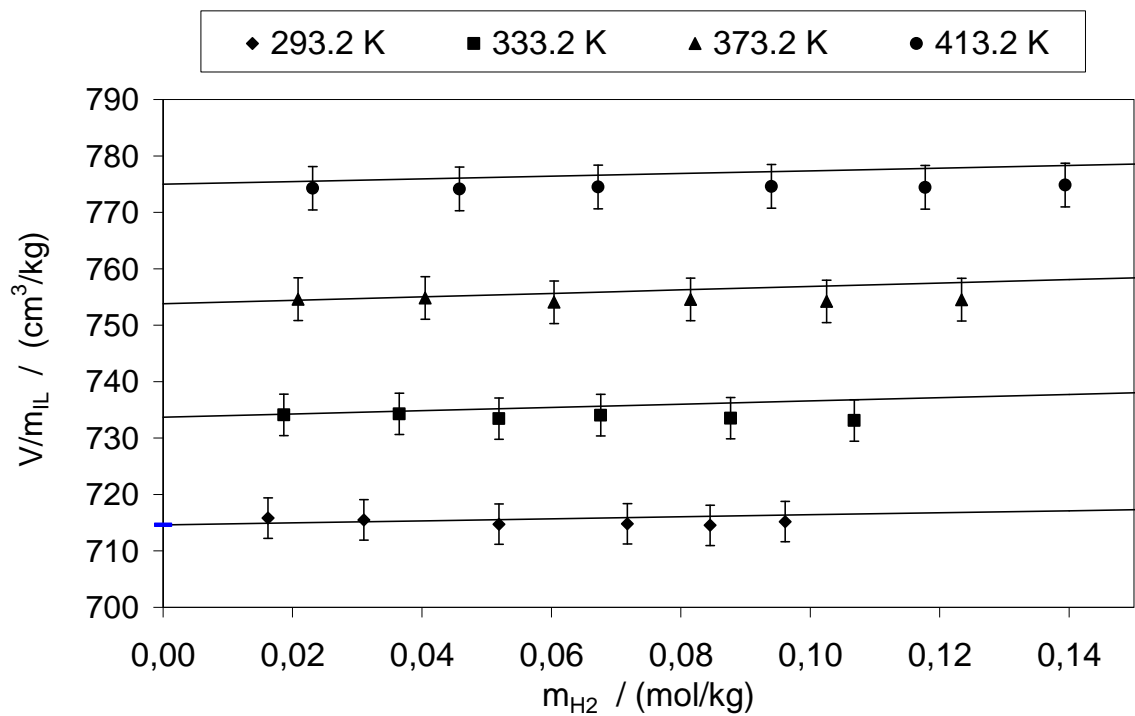


Abb. 62:  $H_2$  in [bmpy][ $Tf_2N$ ]: Vergleich von Vorhersagen (Geraden) für das spezifische Volumen der flüssigen Mischung mit den Ergebnissen der volumetrischen Messungen (Punkte).

## 6 Vergleichende Betrachtung der Gaslöslichkeiten untereinander und mit Literaturangaben

Die im Kapitel 5 beschriebenen Messergebnisse für die Löslichkeiten verschiedener Gase in ionischen Flüssigkeiten werden sowohl untereinander, als auch mit Literaturangaben verglichen und in Form von Diagrammen präsentiert. Für die gut ( $\text{CO}_2$ ) und mittel ( $\text{CH}_4$ ) löslichen Gase zeigt sich teilweise auch eine sehr gute Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur. Für Xenon wurden keine Literaturangaben gefunden. Bei den schlecht löslichen Gasen weichen die Literaturangaben teilweise deutlich von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ab. Für die in der vorliegenden Arbeit behandelten Gase verschlechtert sich die Löslichkeit von  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  und  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  zu  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  und  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ . In  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  nimmt die Gaslöslichkeit in der Folge:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{CO}_2$  zu (wenn man als Konzentrationsmaß die Molalität wählt). In den anderen ionischen Flüssigkeiten wurden weniger Gaslöslichkeiten als in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  bestimmt, aber die beschriebene Reihenfolge der Gase bezüglich ihrer Lösungseigenschaften ist gleich:  $\text{H}_2$  ist am schlechtesten löslich und  $\text{CO}_2$  am besten.

### 6.1 Löslichkeit verschiedener Gase in einer ionischen Flüssigkeit

[bmim][PF<sub>6</sub>]

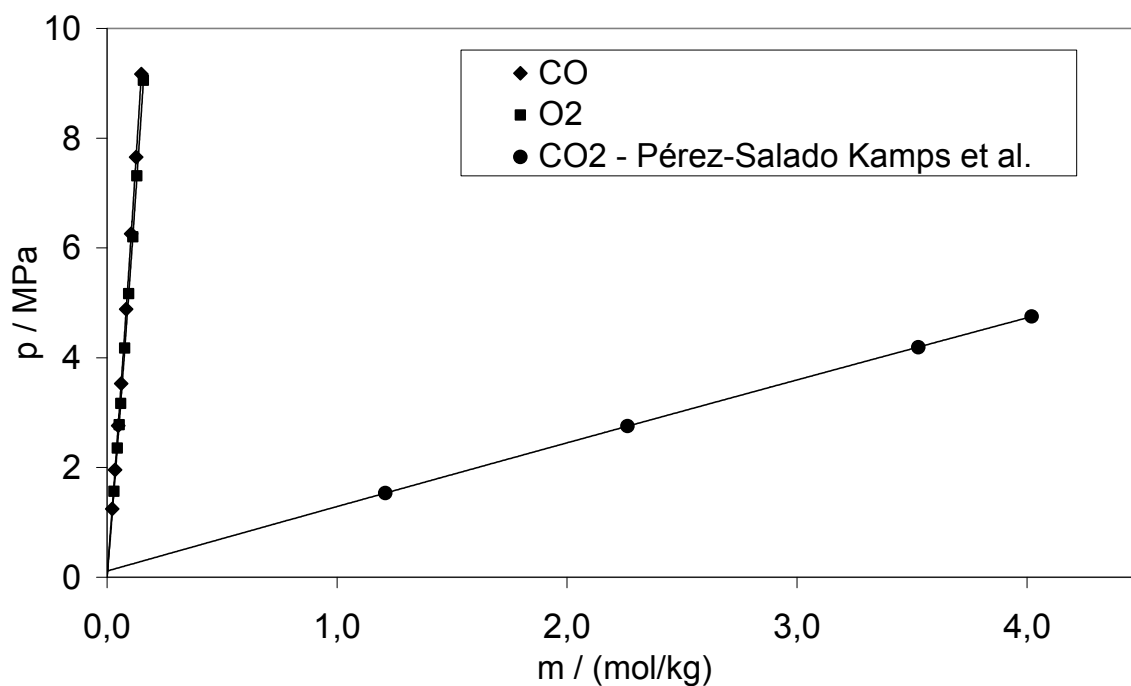


Abb. 63: Gaslöslichkeiten in [bmim][PF<sub>6</sub>] bei 293 K

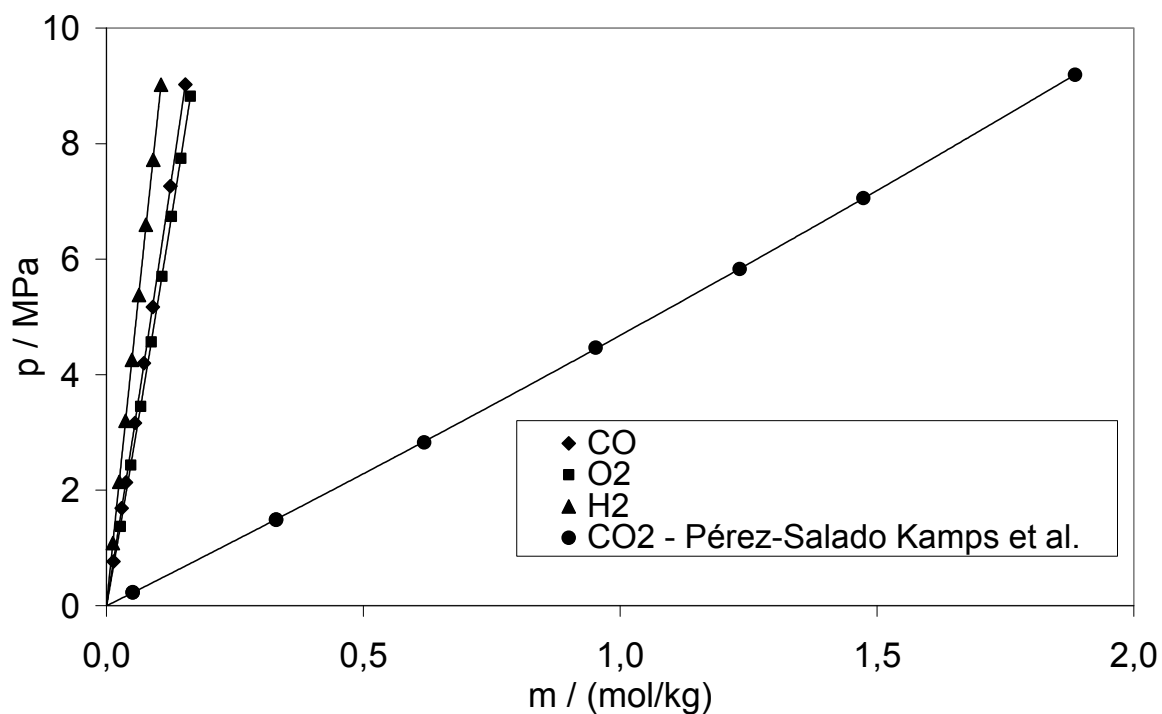


Abb. 64: Gaslöslichkeiten in [bmim][PF<sub>6</sub>] bei 373 K

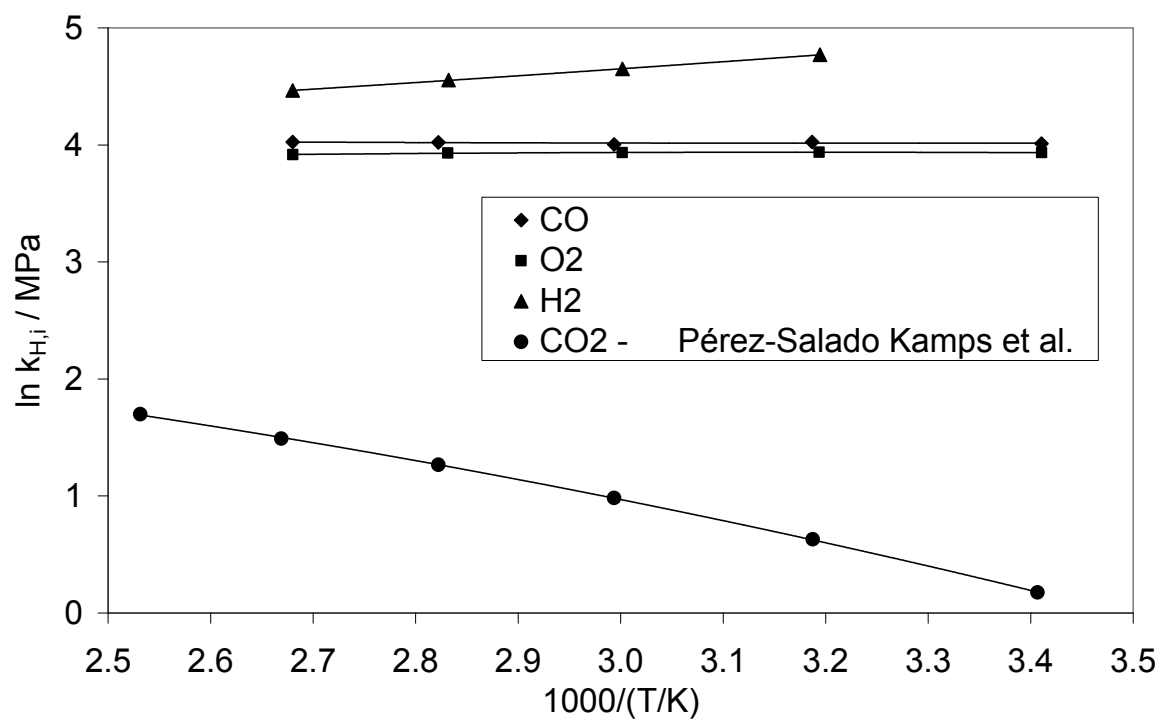


Abb. 65: Gaslöslichkeiten in [bmim][PF<sub>6</sub>]; Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur



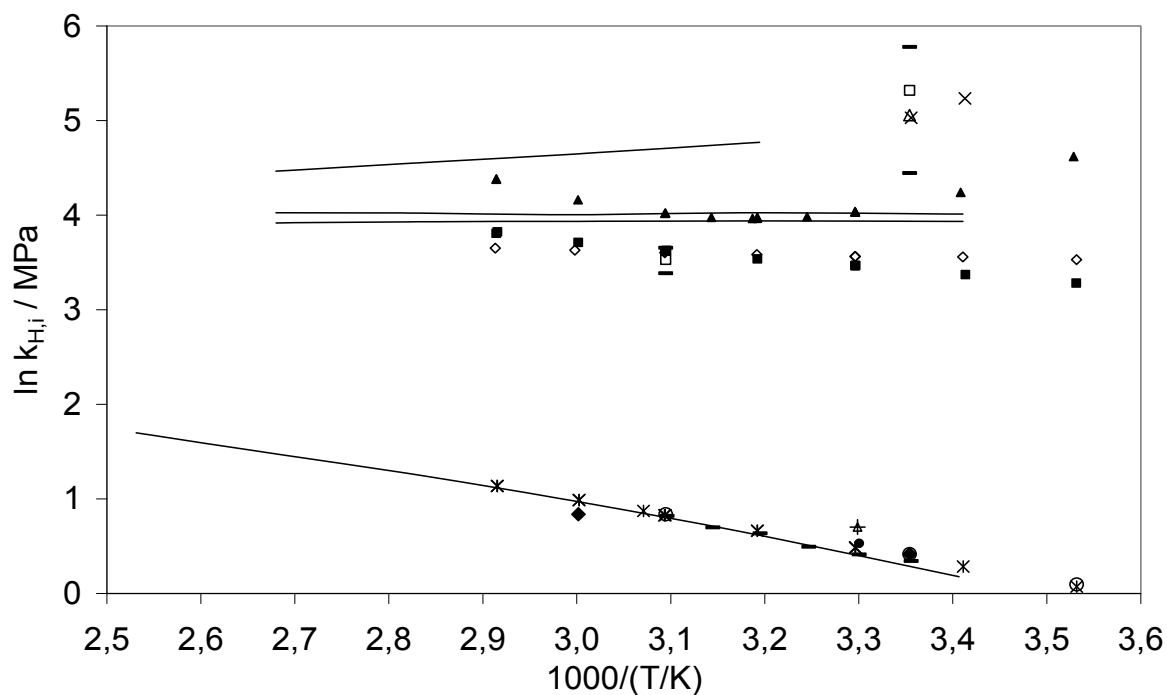


Abb. 66: Gaslöslichkeiten in [bmim][PF<sub>6</sub>]; Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur. Vergleich mit Literaturangaben:

(Kurven – s. Abb.65)

(CO<sub>2</sub>:  $\circ$ , (Anthony,2002);  $\times$ , (Jacquemin,2006);  $+$ , (Kilaru,2008);  $-$ , (Zhang,2005);

$\bullet$ , (Camper,2004); H<sub>2</sub>:  $\square$ , (Anthony,2005);  $x$ , (Dyson,2003);

$\triangle$ , (Berger,2001);  $\blacktriangle$ , (Jacquemin,2006); CH<sub>4</sub>:  $\blacksquare$ , (Jacquemin,2006);

CO:  $\diamond$ , (Jacquemin,2006);)

[bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

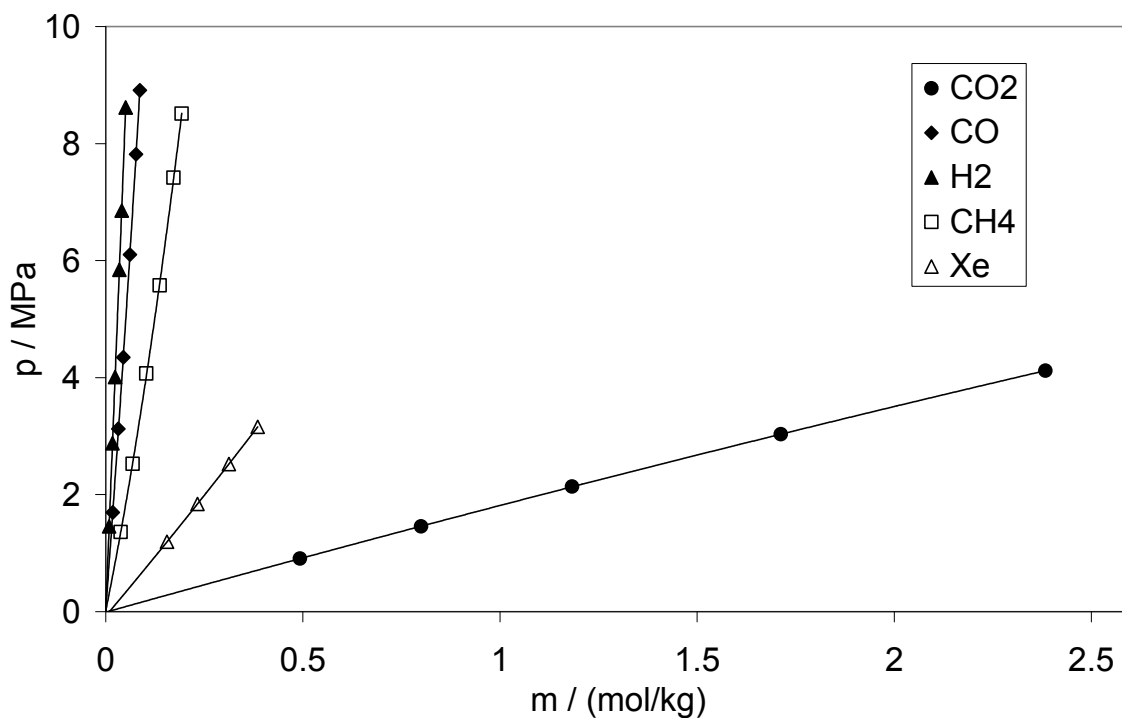


Abb. 67: Gaslöslichkeiten in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] bei 293 K

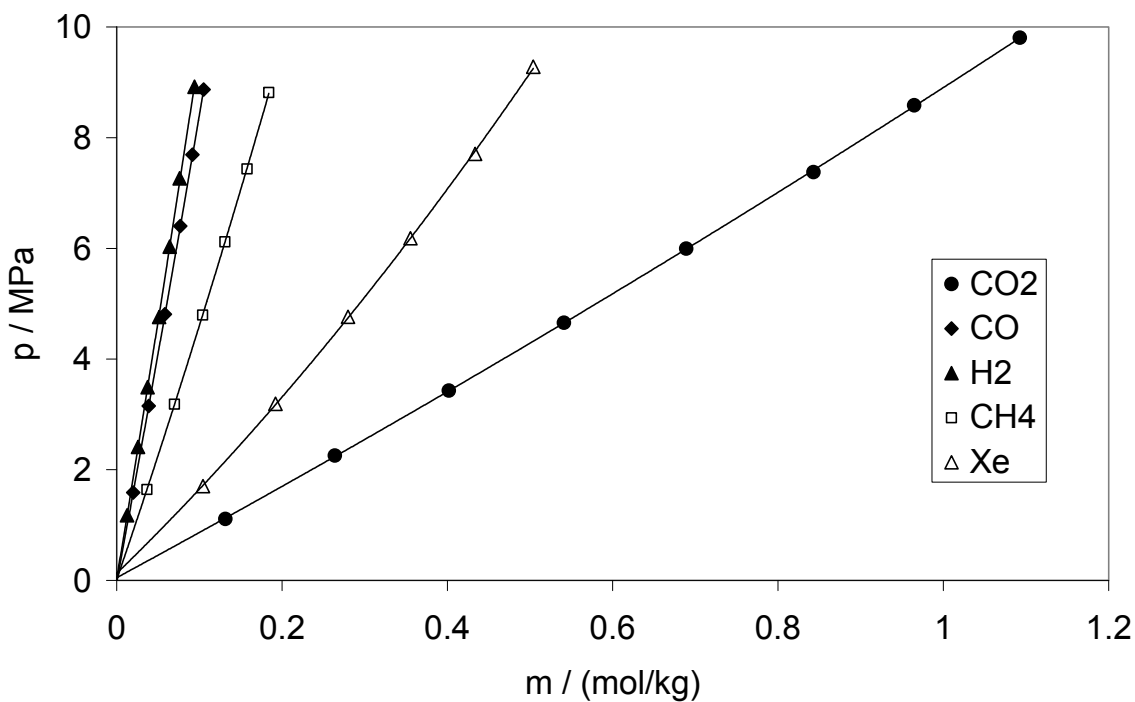


Abb. 68: Gaslöslichkeiten in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] bei 413 K

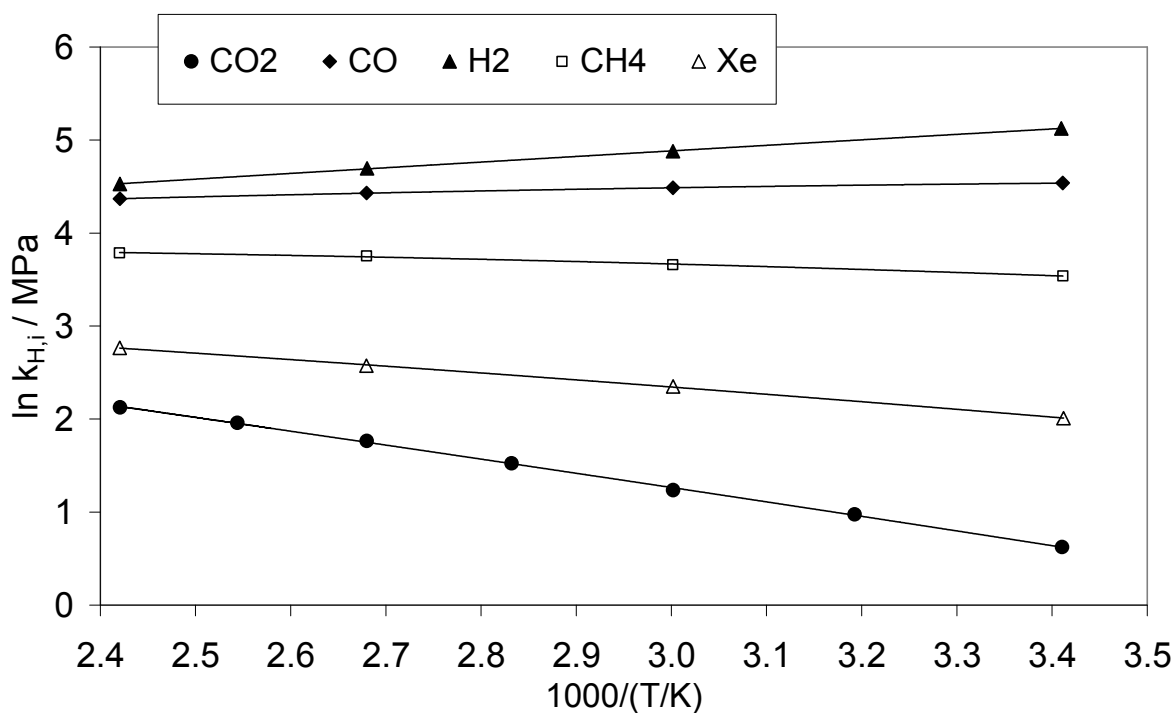


Abb. 69: Gaslöslichkeiten in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]; Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur

[hmim][Tf<sub>2</sub>N]

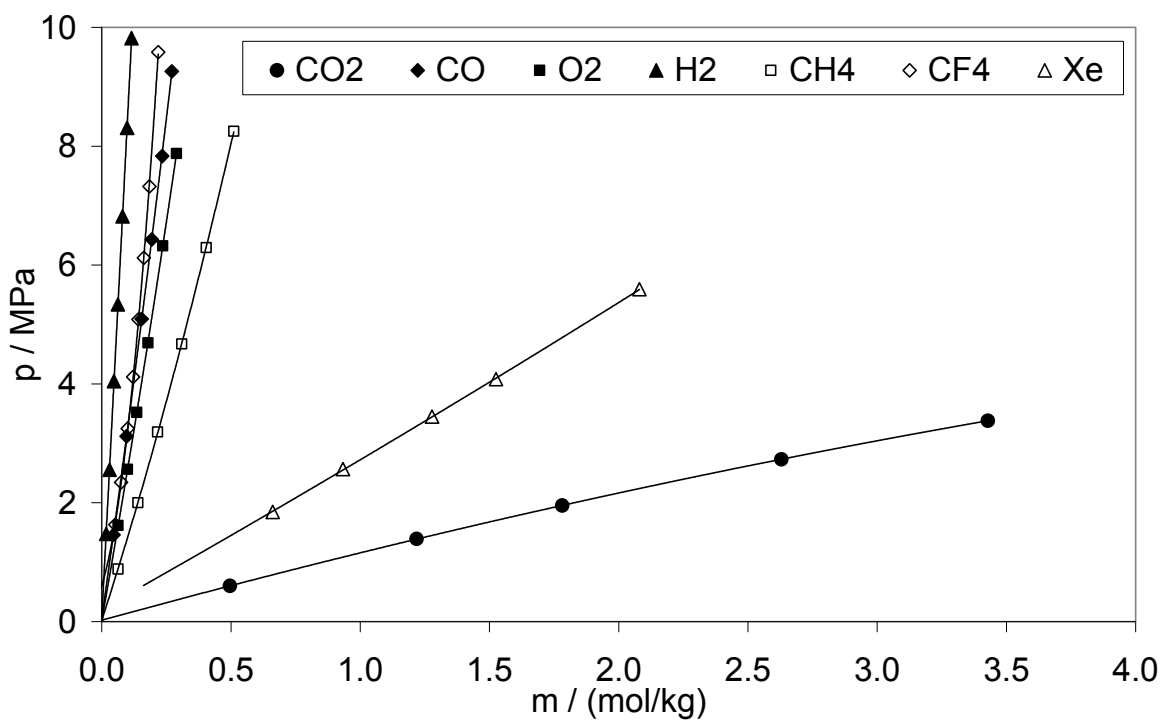


Abb. 70: Gaslöslichkeiten in [hmim][Tf<sub>2</sub>N] bei 293 K

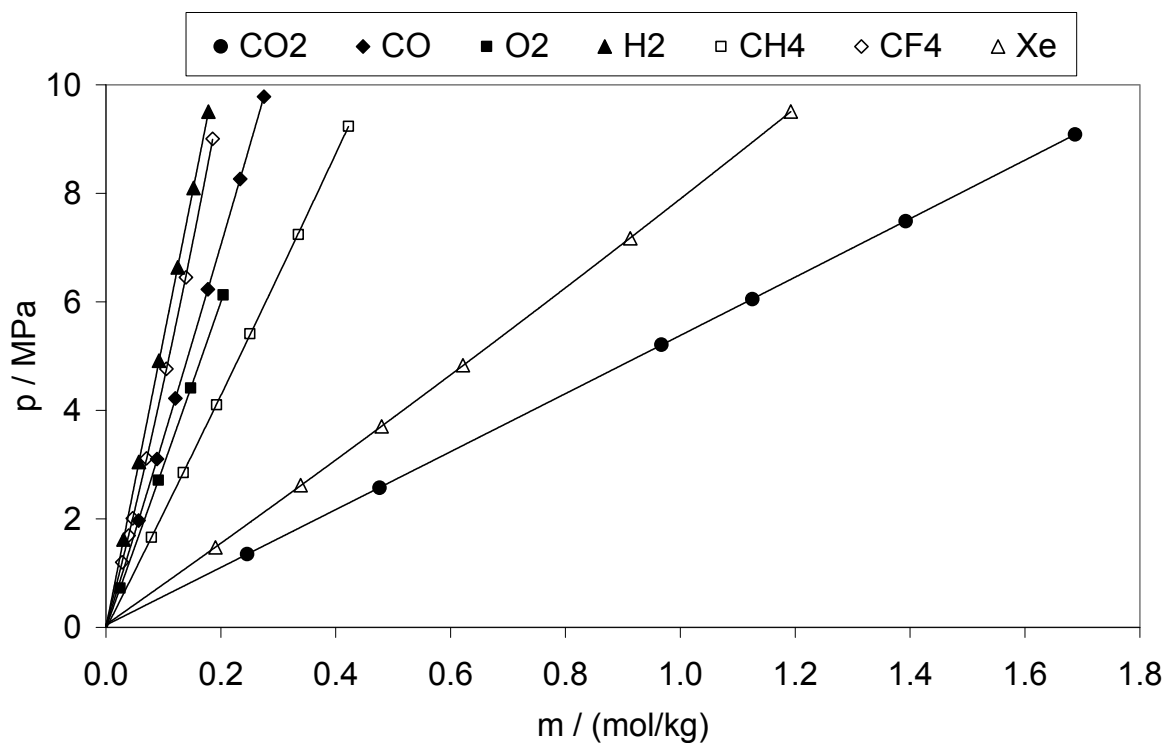


Abb. 71: Gaslöslichkeiten in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  bei 413 K

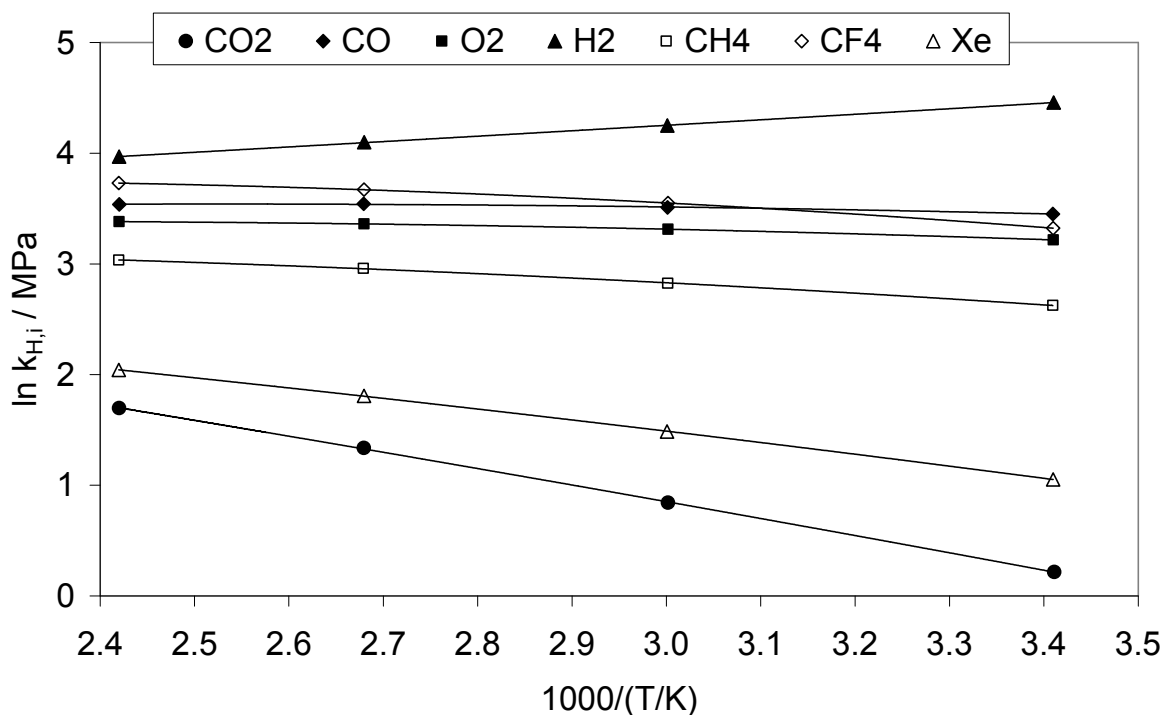


Abb. 72: Gaslöslichkeit in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ; Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur

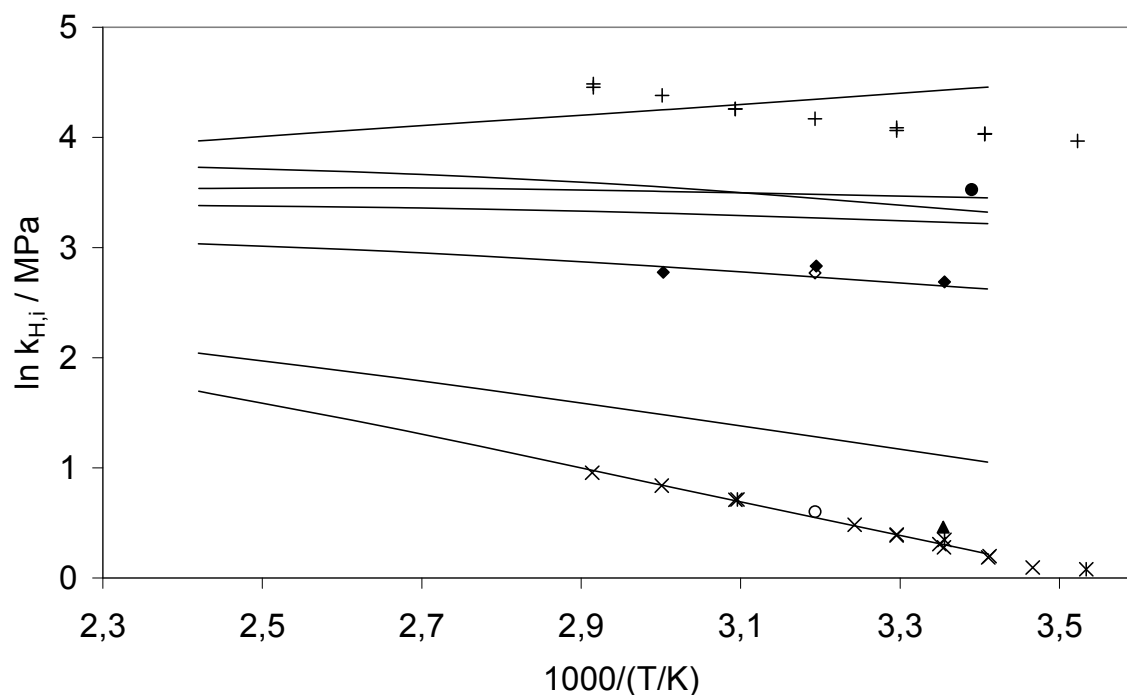


Abb. 73: Gaslöslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]; Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur. Vergleich mit Literaturangaben:

(Kurven – s. Abb.72)

(CO<sub>2</sub>: x, (Costa Gomes,2007); X, (Anderson,2007); ▲, (Baltus,2004); ○, (Camper,2006); CH<sub>4</sub>: ◆, (Anderson,2007); ◇, (Camper,2006); CO: ●, (Ohlin,2004); H<sub>2</sub>: +, (Costa Gomes,2007).)

[bmpy][Tf<sub>2</sub>N]

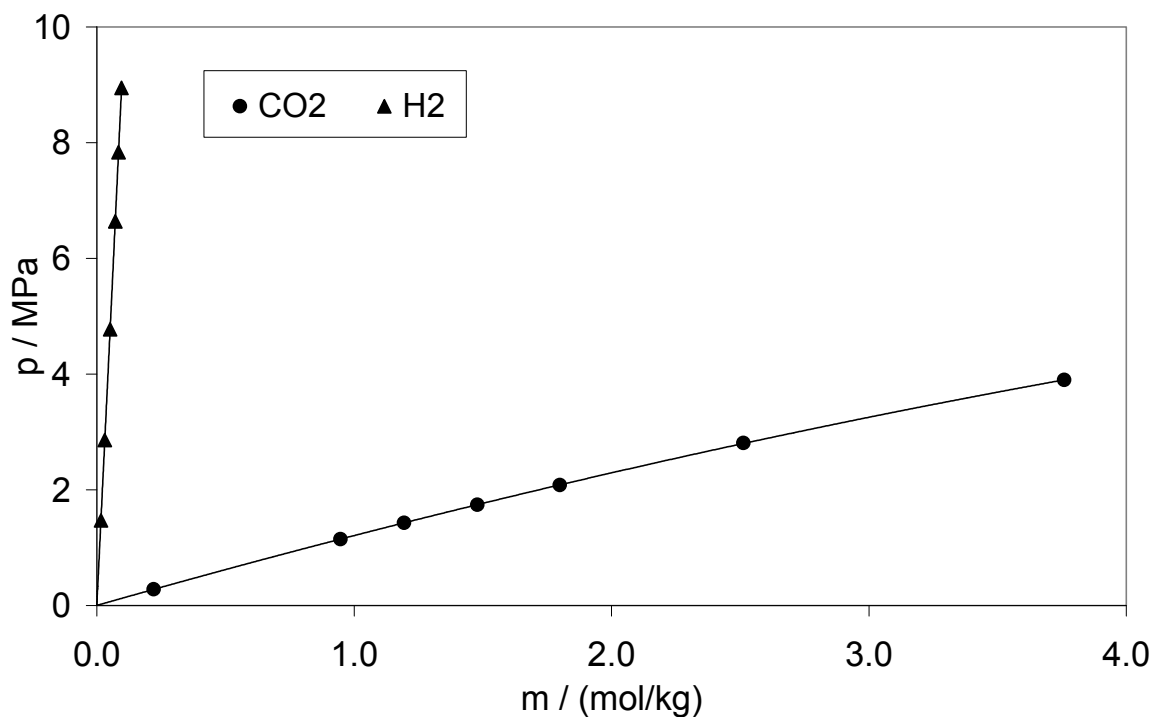


Abb. 74: Gaslöslichkeiten in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] bei 293 K

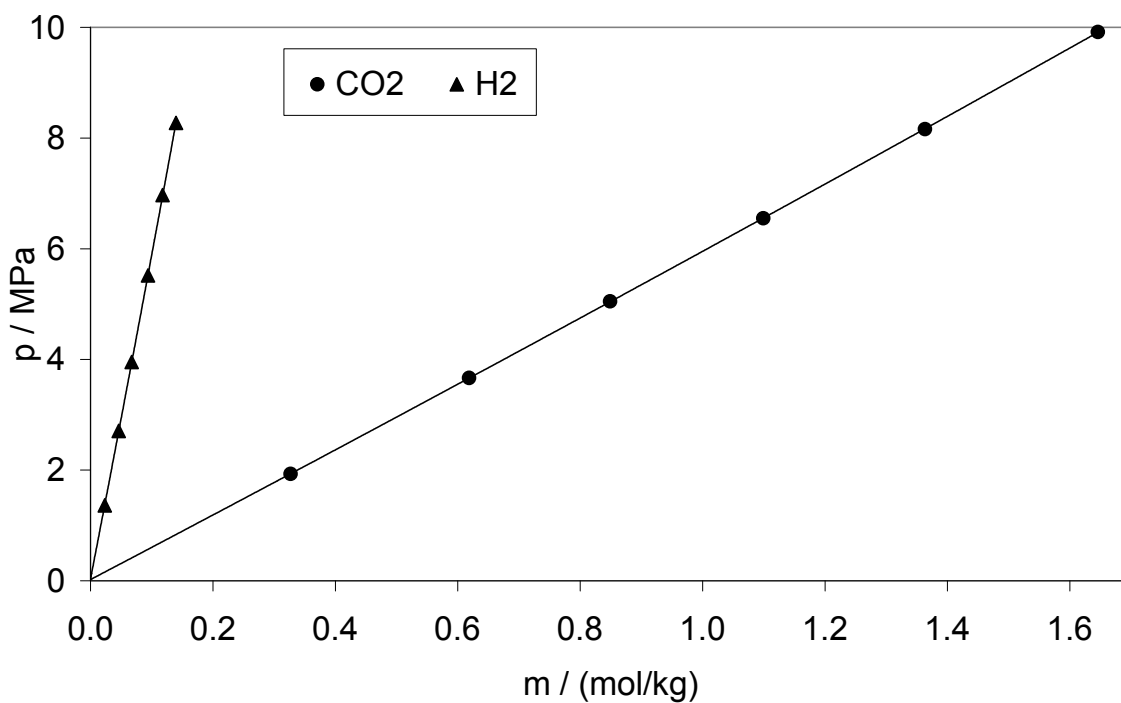


Abb. 75: Gaslöslichkeiten in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] bei 413 K

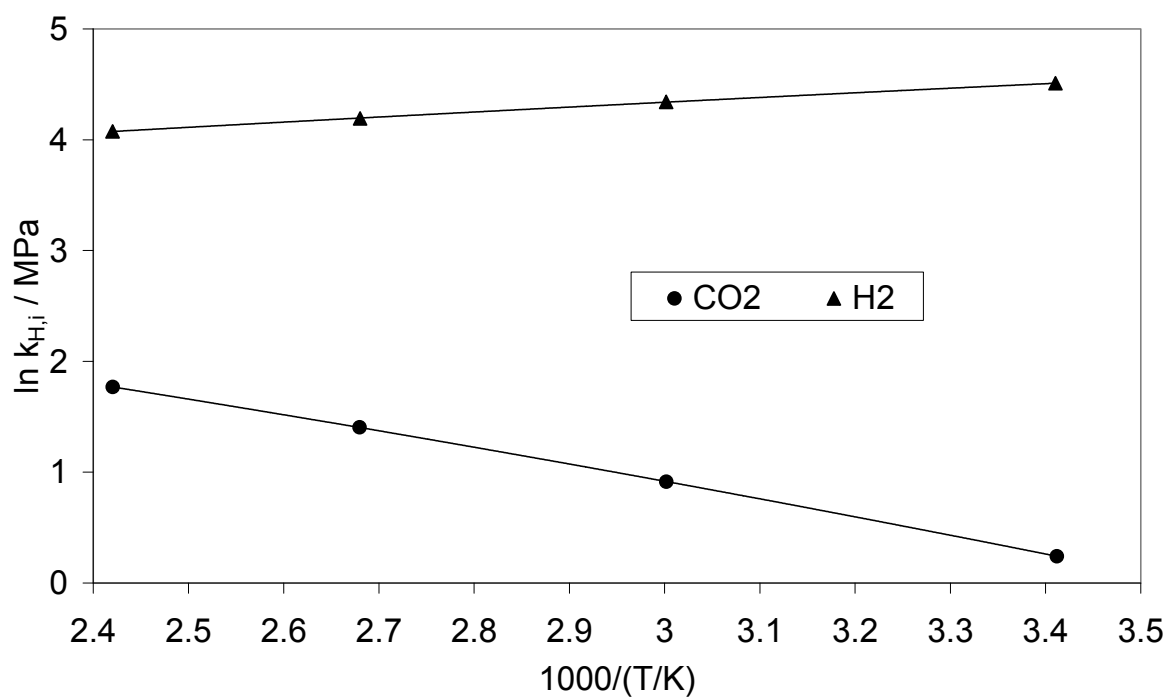


Abb. 76: Gaslöslichkeit in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]; Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur

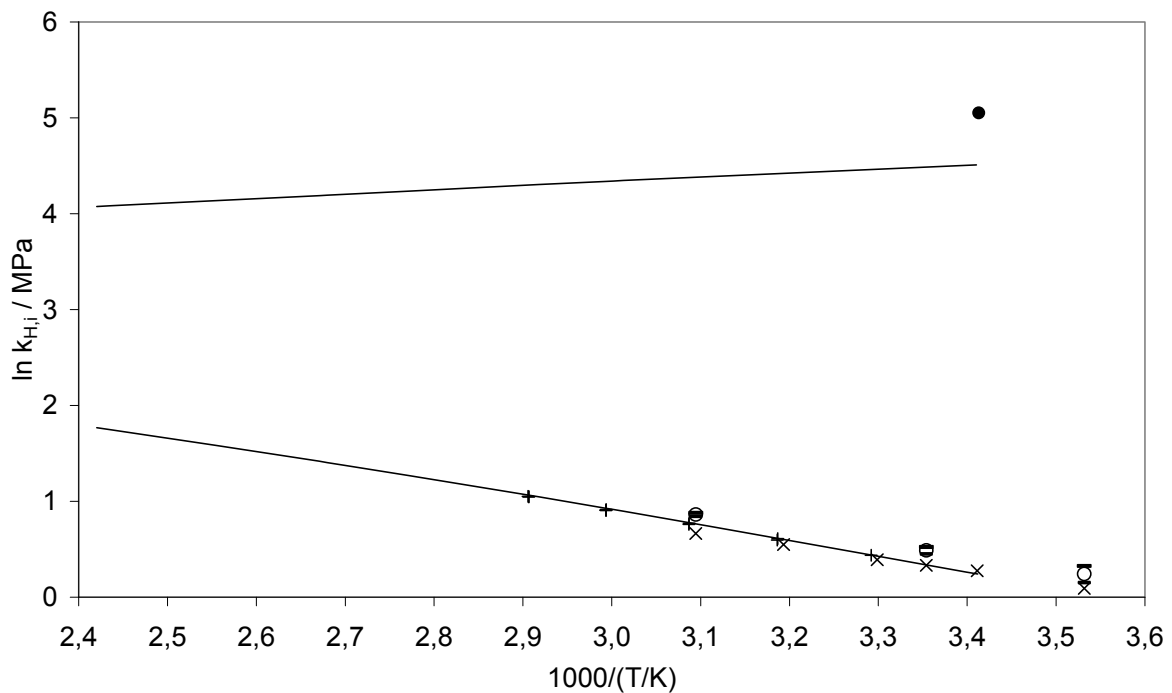


Abb. 77: Gaslöslichkeit in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]; Abhängigkeit der Henryschen Konstanten von der Temperatur. Vergleich mit Literaturangaben:

(Kurven – s. Abb.76)

(CO<sub>2</sub>: x, (Hou,2007); o, (Anthony,2005); +, (Hong,2007);

H<sub>2</sub>: •, (Dyson,2003).)



## 6.2 Löslichkeit eines Gases in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten

Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ )

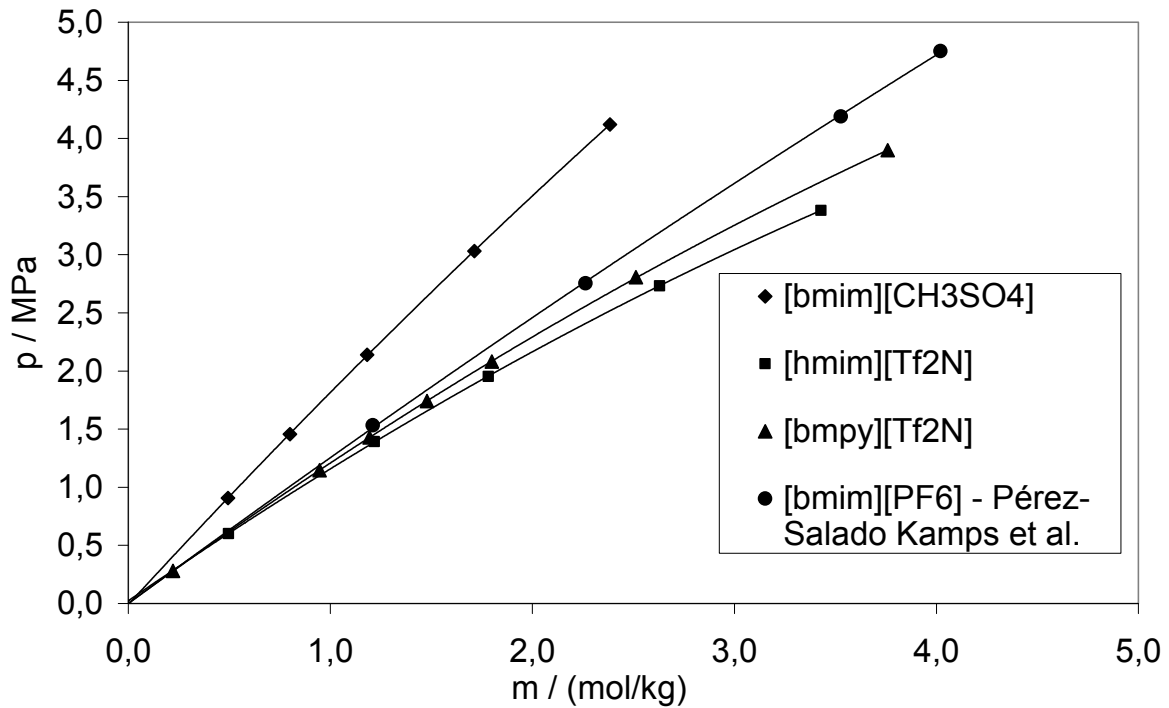


Abb. 78:  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 293 K

Kohlenmonoxid (CO)

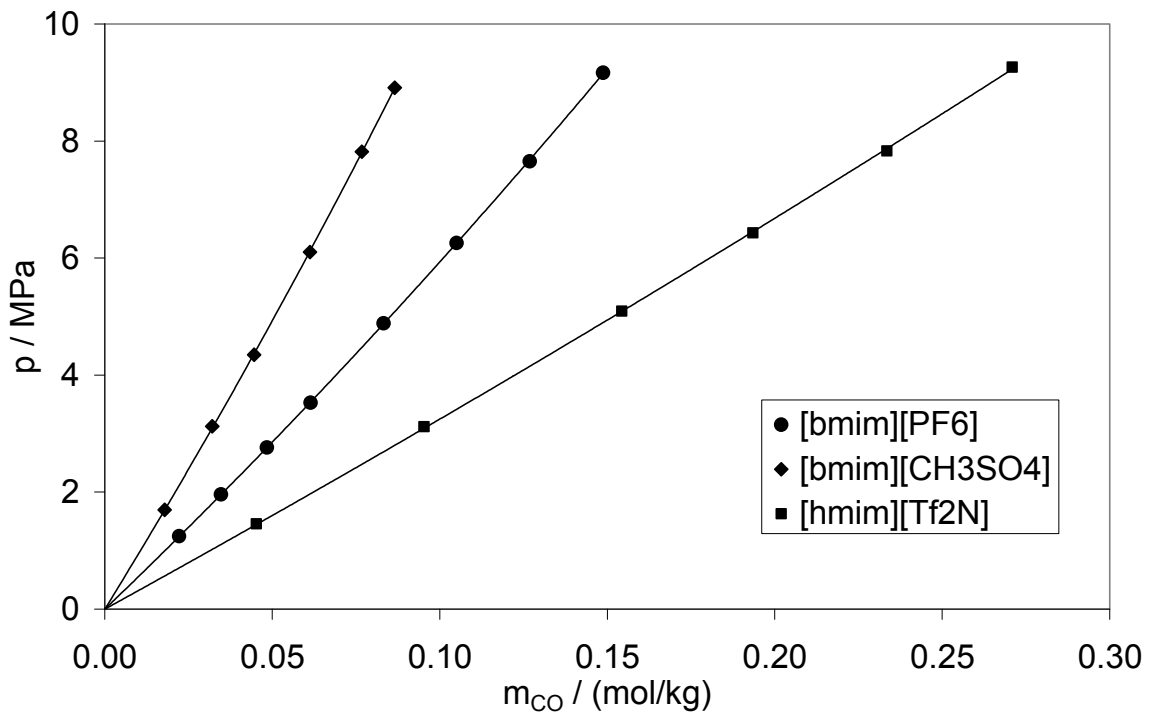


Abb. 79: CO-Löslichkeit in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 293 K

Wasserstoff ( $H_2$ )

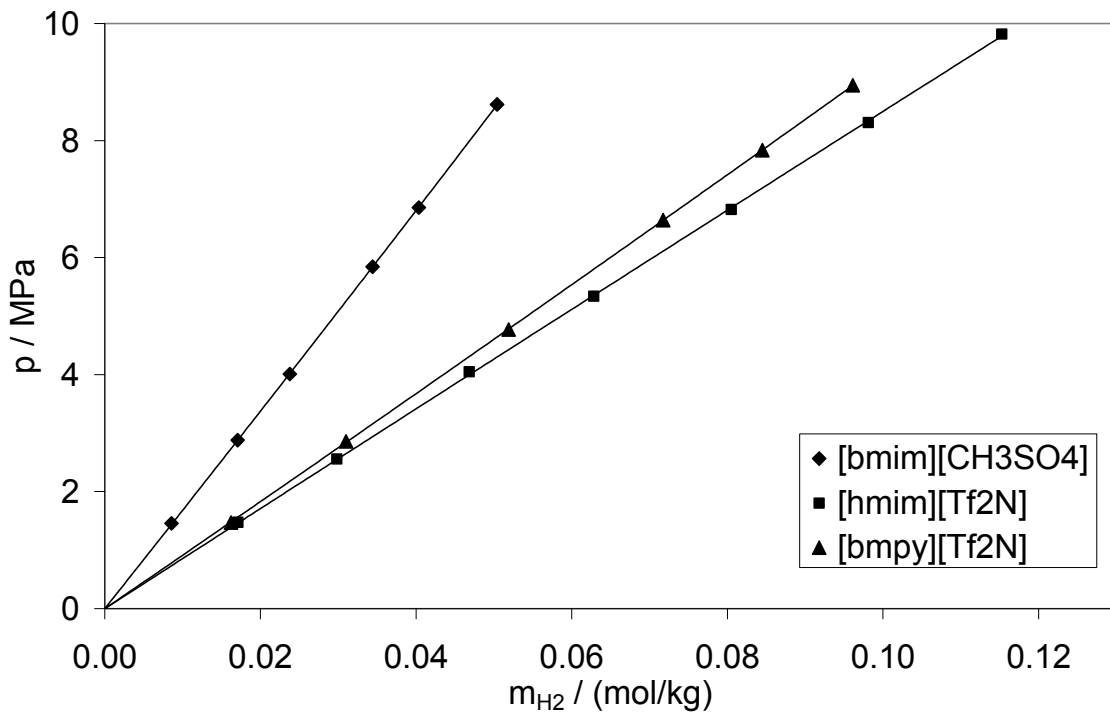


Abb. 80:  $H_2$ -Löslichkeit in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 293 K

Sauerstoff ( $O_2$ )

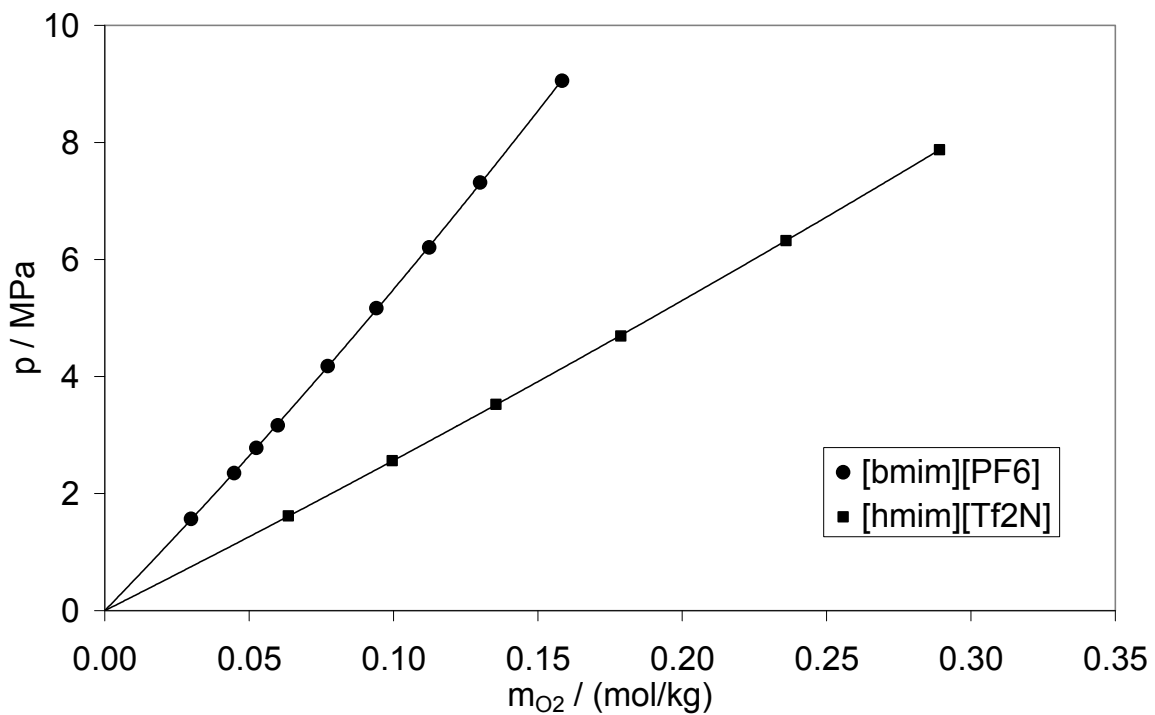


Abb. 81:  $O_2$ -Löslichkeit in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 293 K

Methan ( $\text{CH}_4$ )

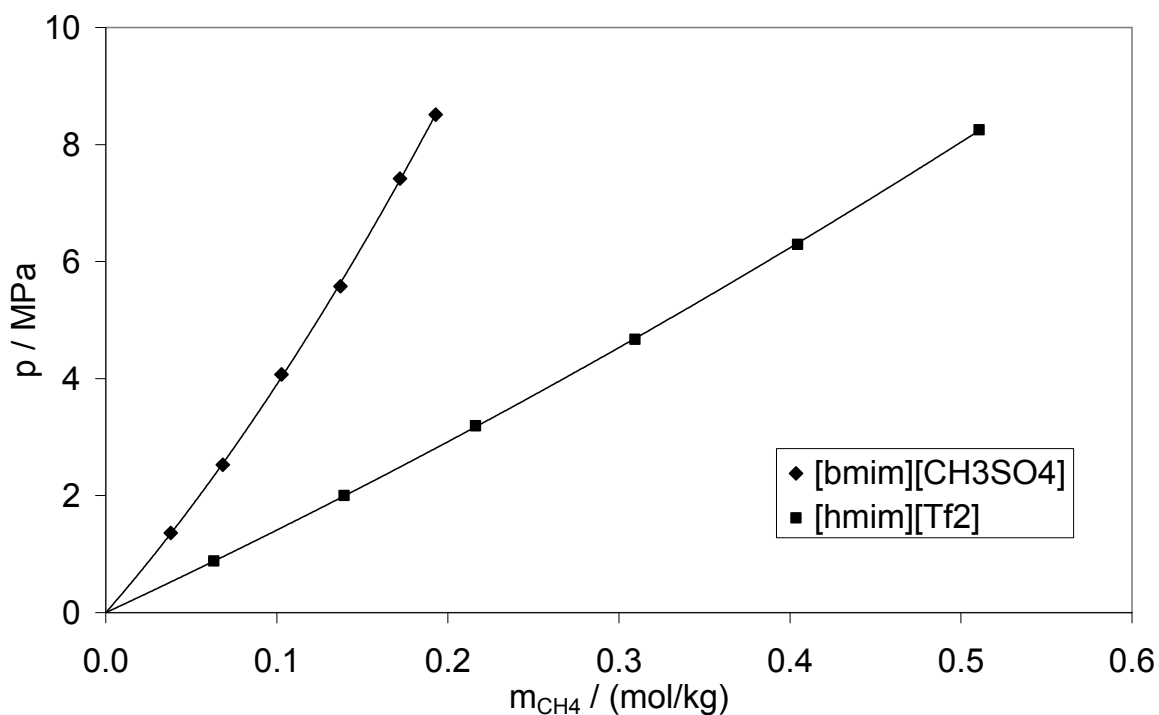


Abb. 82:  $\text{CH}_4$ -Löslichkeit in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 293 K

Xenon (Xe)

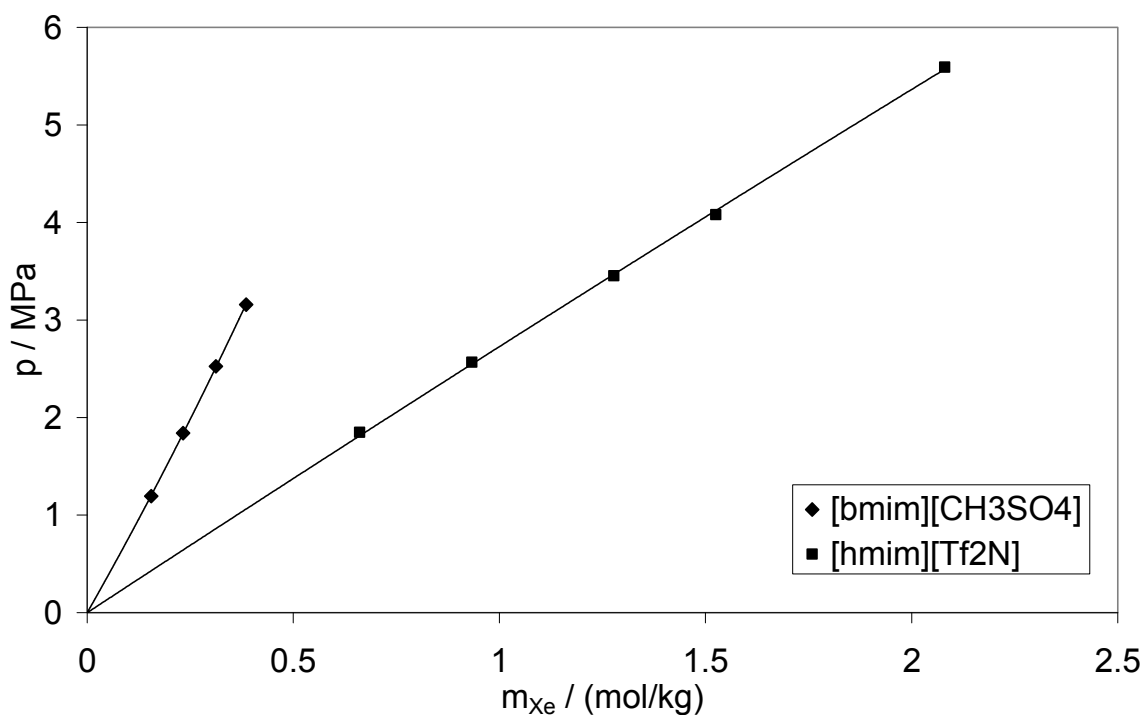


Abb. 83: Xe-Löslichkeit in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 293 K

### 7 Zusammenfassung

Ionische Flüssigkeiten werden häufig als Reaktionsmedien (Lösungsmittel) zur Durchführung von chemischen Reaktionen diskutiert. An vielen solcher Reaktionen (z. B. Hydroformylierungen, Hydrierungen und Oxidationen) sind Gase beteiligt. Deshalb ist die Kenntnis der Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von technischem Interesse. Langfristiges Ziel von wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet ist die Entwicklung und Erprobung von Methoden zur Vorhersage solcher Gaslöslichkeiten, z.B. durch eine „Molekulare Simulation“. Dazu sind jedoch zuverlässige experimentelle Angaben erforderlich. Deshalb hat im letzten Jahrzehnt die experimentelle Bestimmung von Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten stark an Bedeutung gewonnen. Trotzdem liegen in der Literatur nur vergleichsweise wenige, zuverlässige, quantitative Angaben vor. Aufbauend auf früheren Arbeiten am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern zur Löslichkeit von Gasen in wässrigen (teilweise mit den Gasen reagierenden) Lösungen wurde in der vorliegenden Arbeit die Löslichkeit von sieben Gasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Xe}$  und  $\text{CF}_4$ ) in vier ionischen Flüssigkeiten (den drei imidazolbasierten Flüssigkeiten -  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ ,  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  - und einer Pyrrolidiniumverbindung -  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  - ) experimentell im Temperaturbereich zwischen 293 K und 413 K bei Drücken zwischen 0.1 und 10 MPa untersucht. Die experimentellen Untersuchungen erfolgten mit einer nach der synthetischen Methode arbeitenden Versuchsanlage. Diese Versuchsanlage war aus früheren Arbeiten vorhanden. Sie musste jedoch an die neue Aufgabenstellung adaptiert werden. Im Verlauf der Messungen wurden auch volumetrische Daten der Mischungen (Gas + Ionische Flüssigkeit) bestimmt. Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck unterscheiden sich die Molalitäten eines, der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gases in der gleichen ionischen Flüssigkeit um bis zu einen Faktor von einhundert. Dabei war in allen untersuchten ionischen Flüssigkeiten Kohlendioxid das am besten lösliche und Wasserstoff das am schlechtesten lösliche Gas. Die Löslichkeit von Wasserstoff in den untersuchten ionischen Flüssigkeiten ist dabei so gering, dass das (für sehr schlecht lösliche Gase typische, aber selten beobachtete) Phänomen der Zunahme der Gaslöslichkeit mit steigender Temperatur auftritt. Die Löslichkeit des gleichen Gases in den vier

untersuchten ionischen Flüssigkeiten unterscheidet sich dagegen vergleichsweise wenig (Unterschiede etwa um einen Faktor zwei).

Die Messwerte wurden mit Hilfe des erweiterten Henryschen Gesetzes korreliert. Dazu wurde zunächst die Henrysche Konstante (beim Druck null) für die Löslichkeit des jeweiligen Gases in der betrachteten ionischen Flüssigkeit bestimmt. Die Genauigkeit der so erhaltenen Henryschen Konstanten beträgt etwa ein Prozent. Die Abweichungen vom vereinfachten Henryschen Gesetz wurden durch Berücksichtigung der Krichevsky-Kasarnowsky-Korrektur zur Henryschen Konstante und/bzw. durch Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den gelösten Gasmolekülen (über Aktivitätskoeffizienten) erfasst. Zur Beschreibung der Krichevsky-Kasarnowsky-Korrektur wird das partielle molare Volumen des Gases in der ionischen Flüssigkeit (im Grenzfall der unendlichen Verdünnung) benötigt. Dieses Volumen bestimmt auch entscheidend die Volumenveränderung der Flüssigkeit beim Lösen eines Gases. Diese Volumenexpansion kann bei einem „gutlöslichen“ Gas bei Löslichkeitsdrücken von ca. 10 MPa bis 20 Prozent des Volumens der reinen ionischen Flüssigkeit betragen. Für „gutlösliche“ Gase konnte durch eine Auswertung der während der Messungen angefallenen volumetrischen Daten, dieses partielle molare Volumen bestimmt und damit die Krichevsky-Kasarnowsky-Korrektur berechnet werden. Bei hohen Drücken (d.h. hohen Gaskonzentrationen) muss darüber hinaus auch der Aktivitätskoeffizient des gelösten Gases berücksichtigt werden. Dieser wurde mit Hilfe eines ursprünglich von Pitzer für wässrige Elektrolytlösungen angegebenen empirischen Ansatzes für die Gibbssche Exzessenergie ausgedrückt. Die darin erforderlichen Wechselwirkungsparameter wurden – unter Verwendung der jeweiligen Henryschen Konstanten und des partiellen molaren Volumens des gelösten Gases - aus den experimentell bestimmten Gaslöslichkeitsdaten ermittelt. Für „schlecht lösliche“ Gase erlaubten die volumetrischen Daten keine zuverlässige Bestimmung des partiellen molaren Volumens des Gases. Allerdings sind dann i.d.R. die Konzentrationen des gelösten Gases in der ionischen Flüssigkeit auch bei hohen Drücken so gering, dass eine Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten nicht erforderlich ist. Deshalb konnte in diesen Fällen, das partielle molare Volumen des Gases unmittelbar durch eine Anpassung an die Gaslöslichkeitsdaten - unter Verwendung der jeweiligen Henryschen Konstanten beim Druck null - bestimmt werden.

Die so erhaltenen Korrelationen (Henrysche Konstante, partielles molares Volumen des Gases in unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel und (teilweise) Wechselwirkungsparameter des Pitzerschen Ansatzes) geben die experimentell bestimmten Gaslöslichkeiten im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten wieder.

Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten der vorliegenden Untersuchung liefern einerseits die Grundlage für die Entwicklung und Erprobung von Methoden zur Vorhersage der Gaslöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten und bilden andererseits auch die Basis für weitergehende experimentelle Untersuchungen z.B. zur Bestimmung der Gaslöslichkeit in flüssigen Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten bzw. zur Beschreibung von Hochdruck-Mehrphasengleichgewichten, die z.B. beim Aufpressen von Gasen auf flüssige Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten auftreten.

## A Ergänzungen zur Fehlerrechnung

In den unten dargestellten Tabellen befinden sich die aus den Messwerten nach Gleichung (55) berechneten Henryschen Konstanten, wobei in der ersten Spalte angegeben ist, welcher Messpunkt (Messpunkte) bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Aus allen so berechneten Zahlenwerten für die Henrysche Konstante wurde die Standardabweichung berechnet. Die Statistik (im Vergleich zu im Kapitel 4 beschriebenen und in den Tabellen (Anhang C) dargestellten Fehlerrechnungen) bestätigt, dass die Anzahl der Messpunkte pro Isotherme für die Bestimmung der Henryschen Konstanten ausreichend ist, um die Henrysche Konstante im Rahmen der angegebenen Messgenauigkeit zu ermitteln.

Tabelle A1: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CO-Löslichkeit in [bmim][PF<sub>6</sub>]

	293.20 K	313.80 K	334.05 K	354.35 K	373.15 K
kein Pkt.	55.20	56.34	54.56	56.47	56.27
1	55.18	56.77	54.85	56.41	56.41
2	55.21	56.02	54.40	56.78	56.00
3	55.20	56.28	54.59	56.22	56.42
4	55.24	56.30	54.56	56.51	56.28
5	55.18	56.34	54.59	56.48	56.24
6	55.20	56.31	54.47	56.45	56.30
7	55.17	56.25	-	-	56.27
8	55.22	56.62	-	-	56.31
1 und 2	55.19	56.40	54.64	57.32	56.00
1 und 3	55.16	56.79	54.97	55.81	56.70
1 und 4	55.24	56.75	54.85	56.51	56.44
1 und 5	55.15	56.79	54.90	56.42	56.36
1 und 6	55.18	56.74	54.72	56.35	56.45
1 und 7	55.14	56.67	-	-	56.41
1 und 8	55.20	57.33	-	-	56.51
2 und 3	55.21	55.83	54.40	56.44	56.11
2 und 4	55.27	55.91	54.38	56.88	55.96
2 und 5	55.19	56.01	54.42	56.78	55.92
2 und 6	55.21	56.01	54.27	56.79	56.03
2 und 7	55.19	55.93	-	-	56.00
2 und 8	55.24	56.30	-	-	56.00
3 und 4	55.25	56.56	54.58	56.26	56.45
3 und 5	55.17	56.28	54.60	56.24	56.38
3 und 6	55.19	56.27	54.49	56.25	56.45
3 und 7	55.17	56.20	-	-	56.41
3 und 8	55.22	56.56	-	-	56.47
4 und 5	55.22	56.29	54.59	56.50	56.23
4 und 6	55.24	56.28	54.46	56.42	56.31
4 und 7	55.21	56.22	-	-	56.28

## Ergänzungen zur Fehlerrechnung

---

4 und 8	55.26	56.57	-	-	56.32
5 und 6	55.18	56.32	54.50	56.44	56.26
5 und 7	55.16	56.26	-	-	56.24
5 und 8	55.21	56.62	-	-	56.29
6 und 7	55.18	56.18	-	-	56.28
6 und 8	55.24	56.54	-	-	56.29
7 und 8	55.14	56.57	-	-	56.35
Stand.Abw.	0.03	0.31	0.19	0.30	0.18



Tabelle A2: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die H<sub>2</sub>-Löslichkeit in [bmim][PF<sub>6</sub>]

	313.05 K	333.15 K	353.10 K	373.15 K
kein Pkt.	118.9	105.1	95.4	87.2
1	118.2	105.4	96.1	87.2
2	119.3	104.8	94.9	87.1
3	118.8	105.0	95.5	87.1
4	119.1	105.1	95.5	87.1
5	118.9	105.1	95.4	87.2
6	118.9	105.1	95.4	87.2
7	119.0	105.1	95.5	87.1
8	118.9	104.9	95.2	87.2
1 und 2	118.4	105.3	95.4	87.2
1 und 3	117.8	105.5	96.5	87.2
1 und 4	118.5	105.5	96.3	87.2
1 und 5	118.2	105.5	96.1	87.3
1 und 6	118.2	105.5	96.1	87.2
1 und 7	118.3	105.5	96.2	87.1
1 und 8	118.1	105.3	95.9	87.3
2 und 3	119.2	104.7	94.8	87.1
2 und 4	119.7	104.8	94.9	87.1
2 und 5	119.3	104.8	94.8	87.2
2 und 6	119.3	104.8	94.9	87.1
2 und 7	119.4	104.8	94.9	87.1
2 und 8	119.4	104.6	94.6	87.2
3 und 4	119.0	105.0	95.6	87.1
3 und 5	118.8	105.0	95.4	87.2
3 und 6	118.8	105.0	95.5	87.1
3 und 7	118.8	105.0	95.5	87.1
3 und 8	118.8	104.9	95.3	87.2
4 und 5	119.1	105.1	95.4	87.2
4 und 6	119.1	105.1	95.5	87.1
4 und 7	119.1	105.1	95.5	87.1
4 und 8	119.1	104.9	95.3	87.2
5 und 6	118.9	105.1	95.4	87.2
5 und 7	119.0	105.1	95.4	87.1
5 und 8	118.9	104.9	95.2	87.2
6 und 7	119.0	105.1	95.5	87.1
6 und 8	118.9	105.0	95.2	87.3
7 und 8	119.1	104.9	95.2	87.0
Stand.Abw.	0.6	0.3	0.5	0.3

Tabelle A3: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die O<sub>2</sub>-Löslichkeit in [bmim][PF<sub>6</sub>]

	293.20 K	313.15 K	333.15 K	353.20 K	373.10 K
kein Pkt.	51.09	51.32	51.13	50.92	50.27
1	50.93	51.43	51.12	51.03	50.48
2	51.20	51.36	51.20	51.08	50.12
3	51.21	51.31	51.20	50.91	50.33
4	51.07	51.28	51.05	50.81	50.23
5	51.07	51.30	51.12	50.91	50.27
6	51.09	51.32	51.14	50.92	50.28
7	51.12	51.30	51.08	50.88	50.23
8	51.00	51.31	51.12	50.87	50.24
9	51.09	-	-	-	-
1 und 2	51.04	51.60	51.28	51.43	50.31
1 und 3	51.08	51.44	51.26	51.05	50.68
1 und 4	50.88	51.35	50.98	50.84	50.44
1 und 5	50.89	51.39	51.11	51.01	50.48
1 und 6	50.93	51.42	51.13	51.03	50.49
1 und 7	50.97	51.40	51.05	50.97	50.44
1 und 8	50.74	51.45	51.11	50.97	50.48
1 und 9	50.89	-	-	-	-
2 und 3	51.38	51.36	51.34	51.11	50.17
2 und 4	51.17	51.30	51.09	50.92	50.05
2 und 5	51.16	51.33	51.19	51.06	50.11
2 und 6	51.19	51.36	51.21	51.08	50.13
2 und 7	51.23	51.34	51.15	51.03	50.08
2 und 8	51.11	51.36	51.20	51.03	50.07
2 und 9	51.23	-	-	-	-
3 und 4	51.19	51.25	51.10	50.75	50.29
3 und 5	51.18	51.28	51.19	50.89	50.33
3 und 6	51.21	51.31	51.20	50.91	50.34
3 und 7	51.23	51.29	51.15	50.87	50.30
3 und 8	51.12	51.30	51.19	50.85	50.30
3 und 9	51.24	-	-	-	-
4 und 5	51.04	51.24	51.03	50.78	50.23
4 und 6	51.07	51.27	51.05	50.81	50.24
4 und 7	51.10	51.26	51.01	50.78	50.21
4 und 8	50.98	51.28	51.05	50.78	50.21
4 und 9	51.06	-	-	-	-
5 und 6	51.07	51.30	51.13	50.91	50.27
5 und 7	51.11	51.28	51.08	50.87	50.23
5 und 8	51.01	51.31	51.12	50.87	50.24
5 und 9	51.06	-	-	-	-
6 und 7	51.12	51.28	51.09	50.88	50.25
6 und 8	50.95	51.29	51.14	50.87	50.27
6 und 9	51.09	-	-	-	-
7 und 8	51.03	51.24	50.99	50.71	50.13
7 und 9	51.12	-	-	-	-
8 und 9	50.99	-	-	-	-
Stand.Abw.	0.25	0.14	0.20	0.26	0.18

Tabelle A4: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

	293.2 K	313.3 K	333.1 K	353.1 K	373.1 K	393.1 K	413.1 K
kein Pkt.	1.87	2.65	3.44	4.59	5.84	7.10	8.37
1	-	2.62	3.38	4.57	5.78	7.06	8.35
2	-	2.63	3.45	4.58	5.84	7.11	8.34
3	-	2.66	3.45	4.59	5.86	7.10	8.38
4	-	2.65	3.45	4.61	5.84	7.11	8.38
5	-	2.65	3.45	4.60	5.84	7.10	8.37
6	-	2.70	3.45	4.59	5.84	7.10	8.37
7	-	-	3.44	4.60	5.83	7.10	8.37
8	-	-	3.46	4.62	5.87	7.12	8.38
1 und 2	-	2.50	3.34	4.52	5.74	7.05	8.28
1 und 3	-	2.64	3.38	4.56	5.80	7.04	8.37
1 und 4	-	2.62	3.40	4.59	5.77	7.07	8.36
1 und 5	-	2.62	3.39	4.58	5.78	7.06	8.35
1 und 6	-	2.73	3.39	4.57	5.78	7.06	8.35
1 und 7	-	-	3.38	4.57	5.77	7.06	8.36
1 und 8	-	-	3.40	4.59	5.82	7.08	8.37
2 und 3	-	2.65	3.46	4.57	5.87	7.11	8.35
2 und 4	-	2.64	3.47	4.59	5.84	7.12	8.35
2 und 5	-	2.64	3.46	4.58	5.85	7.11	8.35
2 und 6	-	2.68	3.45	4.58	5.84	7.11	8.34
2 und 7	-	-	3.45	4.58	5.84	7.11	8.35
2 und 8	-	-	3.48	4.60	5.88	7.13	8.36
3 und 4	-	2.67	3.46	4.61	5.86	7.11	8.39
3 und 5	-	2.67	3.45	4.60	5.86	7.10	8.39
3 und 6	-	2.70	3.45	4.59	5.86	7.10	8.38
3 und 7	-	-	3.45	4.60	5.85	7.10	8.39
3 und 8	-	-	3.47	4.62	5.89	7.11	8.40
4 und 5	-	2.65	3.46	4.61	5.84	7.11	8.38
4 und 6	-	2.70	3.45	4.61	5.84	7.11	8.38
4 und 7	-	-	3.45	4.61	5.83	7.11	8.38
4 und 8	-	-	3.47	4.62	5.87	7.12	8.39
5 und 6	-	2.70	3.45	4.60	5.84	7.10	8.37
5 und 7	-	-	3.44	4.60	5.84	7.10	8.38
5 und 8	-	-	3.46	4.62	5.87	7.12	8.38
6 und 7	-	-	3.45	4.60	5.83	7.10	8.37
6 und 8	-	-	3.47	4.62	5.88	7.12	8.38
7 und 8	-	-	3.48	4.66	5.88	7.13	8.41
Stand.Abw.		0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.04

Tabelle A5: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die H<sub>2</sub>-Löslichkeit in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

	293.3 K	333.2 K	373.1 K	413.2 K
kein Pkt.	168.5	131.9	109.2	92.7
1	167.4	132.2	109.4	92.2
2	168.7	131.5	108.7	92.6
3	168.8	131.8	109.1	92.8
4	168.5	132.0	109.5	92.9
5	168.5	131.9	109.2	92.7
6	168.8	132.0	109.1	92.8
7	-	-	109.5	92.7
1 und 2	166.8	131.5	108.4	91.4
1 und 3	167.7	132.1	109.2	92.2
1 und 4	167.4	132.4	110.0	92.6
1 und 5	167.3	132.3	109.4	92.2
1 und 6	167.6	132.6	109.3	92.4
1 und 7	-	-	109.9	92.1
2 und 3	169.3	131.3	108.4	92.6
2 und 4	168.7	131.7	109.1	92.9
2 und 5	168.7	131.5	108.7	92.6
2 und 6	169.1	131.7	108.6	92.7
2 und 7	-	-	109.0	92.6
3 und 4	168.8	131.9	109.5	93.1
3 und 5	168.8	131.8	109.1	92.8
3 und 6	169.1	131.9	109.0	92.9
3 und 7	-	-	109.4	92.8
4 und 5	168.5	131.9	109.5	92.9
4 und 6	168.9	132.0	109.4	93.0
4 und 7	-	-	109.6	92.8
5 und 6	169.0	132.2	109.1	92.8
5 und 7	-	-	109.6	92.7
6 und 7	-	-	109.4	93.3
Stand.Abw.	0.6	0.4	0.7	0.7

Tabelle A6: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CO-Löslichkeit in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

	293.2 K	333.2 K	373.2 K	413.3 K
kein Pkt.	93.5	88.8	84.0	79.0
1	93.7	88.7	84.2	79.4
2	93.1	88.7	84.2	79.0
3	93.7	88.9	83.9	78.9
4	93.5	88.8	84.0	79.0
5	93.5	88.8	84.0	79.0
6	93.5	88.7	84.0	78.9
7	-	-	83.8	-
1 und 2	92.4	88.3	84.9	79.9
1 und 3	94.2	89.0	84.0	79.2
1 und 4	93.7	88.7	84.1	79.3
1 und 5	93.7	88.8	84.2	79.4
1 und 6	93.8	88.6	84.2	79.2
1 und 7	-	-	83.7	-
2 und 3	93.3	88.9	84.1	78.8
2 und 4	93.1	88.7	84.1	79.0
2 und 5	93.1	88.7	84.2	79.0
2 und 6	93.1	88.6	84.3	78.8
2 und 7	-	-	83.9	-
3 und 4	93.7	88.9	83.8	78.9
3 und 5	93.7	88.9	83.9	78.9
3 und 6	93.7	88.8	84.0	78.8
3 und 7	-	-	83.7	-
4 und 5	93.5	88.8	84.0	79.0
4 und 6	93.5	88.7	84.0	78.9
4 und 7	-	-	83.7	-
5 und 6	93.8	88.8	84.1	78.7
5 und 7	-	-	83.8	-
6 und 7	-	-	83.7	-
Stand.Abw.	0.4	0.2	0.3	0.2

Tabelle A7: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CH<sub>4</sub>-Löslichkeit in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

	293.2 K	333.2 K	373.2 K	413.2 K
kein Pkt.	33.6	37.6	41.8	43.4
1	33.3	37.3	41.7	43.1
2	33.8	37.6	41.9	43.3
3	33.5	37.5	41.8	43.4
4	33.7	37.6	41.9	43.4
5	33.7	37.5	41.8	43.3
6	33.7	37.9	42.1	43.6
1 und 2	33.6	37.0	41.6	42.5
1 und 3	33.0	37.0	41.5	43.2
1 und 4	33.4	37.4	41.8	43.1
1 und 5	33.4	37.2	41.6	43.0
1 und 6	33.4	37.9	42.1	43.5
2 und 3	33.7	37.5	41.8	43.4
2 und 4	34.0	37.7	41.9	43.3
2 und 5	33.9	37.6	41.8	43.3
2 und 6	34.0	38.0	42.1	43.6
3 und 4	33.6	37.6	41.8	43.4
3 und 5	33.6	37.5	41.8	43.4
3 und 6	33.6	37.9	42.0	43.6
4 und 5	33.7	37.5	41.8	43.3
4 und 6	33.7	37.9	42.1	43.6
5 und 6	33.9	38.0	42.2	43.7
Stand.Abw.	0.3	0.4	0.2	0.2

Tabelle A8: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

	293.2 K	333.2 K	373.2 K	413.2 K
kein Pkt.	1.24	2.32	3.81	5.46
1	1.23	2.29	3.75	5.39
2	1.25	2.31	3.82	5.48
3	1.24	2.34	3.82	5.46
4	1.25	2.33	3.81	5.46
5	1.25	2.33	3.81	5.46
6	-	2.32	3.83	5.47
7	-	2.34	-	-
8	-	2.33	-	-
1 und 2	1.23	2.25	3.73	5.35
1 und 3	1.23	2.30	3.75	5.39
1 und 4	1.23	2.29	3.76	5.39
1 und 5	1.22	2.29	3.75	5.39
1 und 6	-	2.29	3.77	5.40
1 und 7	-	2.30	-	-
1 und 8	-	2.29	-	-
2 und 3	1.25	2.33	3.84	5.49
2 und 4	1.25	2.32	3.83	5.49
2 und 5	1.25	2.32	3.82	5.48
2 und 6	-	2.31	3.85	5.51
2 und 7	-	2.33	-	-
2 und 8	-	2.32	-	-
3 und 4	1.26	2.35	3.83	5.46
3 und 5	1.25	2.34	3.82	5.46
3 und 6	-	2.34	3.84	5.48
3 und 7	-	2.35	-	-
3 und 8	-	2.34	-	-
4 und 5	1.25	2.34	3.81	5.46
4 und 6	-	2.33	3.83	5.47
4 und 7	-	2.34	-	-
4 und 8	-	2.33	-	-
5 und 6	-	2.33	3.88	5.49
5 und 7	-	2.34	-	-
5 und 8	-	2.33	-	-
6 und 7	-	2.34	-	-
6 und 8	-	2.32	-	-
7 und 8	-	2.36	-	-
Stand.Abw.	0.01	0.03	0.03	0.03

Tabelle A9: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die H<sub>2</sub>-Löslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

	293.2 K	333.2 K	373.2 K	413.2 K
kein Pkt.	86.3	70.1	60.3	52.9
1	86.2	69.9	60.5	53.2
2	86.5	70.4	60.1	52.8
3	86.1	70.1	60.3	52.9
4	86.4	70.1	60.3	52.9
5	86.3	70.1	60.2	52.9
6	86.3	70.1	60.3	52.9
7	86.6	-	-	-
1 und 2	86.4	70.6	60.0	53.1
1 und 3	85.6	69.7	60.7	53.2
1 und 4	86.4	69.9	60.4	53.2
1 und 5	86.2	69.9	60.4	53.2
1 und 6	86.1	69.7	60.7	53.3
1 und 7	86.7	-	-	-
2 und 3	86.1	70.4	60.1	52.7
2 und 4	86.6	70.4	60.1	52.8
2 und 5	86.5	70.4	60.1	52.8
2 und 6	86.4	70.4	60.1	52.8
2 und 7	86.8	-	-	-
3 und 4	86.1	70.1	60.3	52.9
3 und 5	86.1	70.1	60.3	52.9
3 und 6	86.0	70.1	60.4	52.9
3 und 7	86.4	-	-	-
4 und 5	86.4	70.1	60.2	52.9
4 und 6	86.4	70.1	60.4	52.9
4 und 7	86.7	-	-	-
5 und 6	86.3	70.0	60.3	52.9
5 und 7	86.6	-	-	-
6 und 7	86.7	-	-	-
Stand.Abw.	0.5	0.2	0.2	0.2



Tabelle A10: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CO-Löslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

	293.30 K	333.20 K	373.25 K	413.15 K
kein Pkt.	31.91	33.55	34.63	34.43
1	31.90	33.54	34.52	34.44
2	31.83	33.53	34.65	34.38
3	31.92	33.56	34.62	34.44
4	31.92	33.56	34.65	34.43
5	31.89	33.54	34.63	34.43
6	32.02	33.62	34.71	34.45
1 und 2	31.53	33.39	34.43	34.32
1 und 3	31.94	33.53	34.47	34.48
1 und 4	31.92	33.56	34.56	34.46
1 und 5	31.86	33.52	34.52	34.44
1 und 6	32.15	33.70	34.63	34.49
2 und 3	31.85	33.52	34.64	34.38
2 und 4	31.85	33.54	34.69	34.39
2 und 5	31.82	33.52	34.65	34.38
2 und 6	31.95	33.59	34.75	34.40
3 und 4	31.94	33.57	34.65	34.45
3 und 5	31.91	33.55	34.62	34.44
3 und 6	32.02	33.62	34.70	34.46
4 und 5	31.89	33.55	34.65	34.43
4 und 6	32.02	33.61	34.69	34.44
5 und 6	32.02	33.62	34.79	34.49
Stand.Abw.	0.12	0.06	0.12	0.05

Tabelle A11: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CH<sub>4</sub>-Löslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

	293.3 K	333.2 K	373.3 K	413.3 K
kein Pkt.	13.80	16.89	19.29	20.80
1	13.84	17.00	19.22	20.87
2	13.80	16.83	19.29	20.77
3	13.78	16.87	19.29	20.81
4	13.80	16.89	19.29	20.77
5	13.80	16.89	19.29	20.79
6	13.80	16.88	19.33	20.78
1 und 2	13.88	16.97	19.16	20.88
1 und 3	13.80	17.00	19.22	20.93
1 und 4	13.85	17.01	19.23	20.83
1 und 5	13.84	17.00	19.22	20.86
1 und 6	13.86	17.04	19.28	20.89
2 und 3	13.76	16.78	19.30	20.77
2 und 4	13.80	16.83	19.30	20.73
2 und 5	13.80	16.83	19.29	20.76
2 und 6	13.80	16.81	19.34	20.74
3 und 4	13.78	16.87	19.30	20.78
3 und 5	13.78	16.87	19.29	20.80
3 und 6	13.78	16.86	19.34	20.79
4 und 5	13.80	16.89	19.29	20.77
4 und 6	13.80	16.88	19.33	20.79
5 und 6	13.78	16.84	19.36	20.66
Stand.Abw.	0.03	0.07	0.05	0.06

Tabelle A12: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die Xe-Löslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

	293.3 K	333.3 K	373.2 K	413.3 K
kein Pkt.	2.87	4.42	6.10	7.71
1	2.85	4.39	6.10	7.67
2	2.87	4.44	6.10	7.71
3	2.87	4.43	6.10	7.71
4	2.88	4.42	6.10	7.74
5	-	4.44	6.10	-
1 und 2	2.82	4.33	6.12	7.54
1 und 3	2.85	4.41	6.09	7.68
1 und 4	2.86	4.39	6.09	7.77
1 und 5	-	4.43	6.10	-
2 und 3	2.87	4.43	6.10	7.71
2 und 4	2.88	4.42	6.10	7.74
2 und 5	-	4.45	6.11	-
3 und 4	2.89	4.42	6.10	7.73
3 und 5	-	4.44	6.10	-
4 und 5	-	4.46	6.09	-
Stand.Abw.	0.01	0.02	0.01	0.02

Tabelle A13: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die O<sub>2</sub>-Löslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

	293.25 K	333.15 K	373.20 K
kein Pkt.	24.95	27.47	28.84
1	24.96	27.37	28.83
2	24.94	27.48	28.81
3	24.95	27.50	28.86
4	24.96	27.47	28.84
5	24.96	27.45	28.84
6	24.97	27.55	28.85
1 und 2	24.91	27.25	28.72
1 und 3	24.95	27.41	28.89
1 und 4	24.98	27.36	28.83
1 und 5	24.96	27.33	28.83
1 und 6	24.98	27.50	28.85
2 und 3	24.92	27.53	28.84
2 und 4	24.95	27.48	28.81
2 und 5	24.94	27.46	28.81
2 und 6	24.95	27.57	28.82
3 und 4	24.97	27.50	28.87
3 und 5	24.95	27.48	28.86
3 und 6	24.97	27.56	28.87
4 und 5	24.96	27.45	28.84
4 und 6	24.97	27.57	28.85
5 und 6	25.01	27.51	28.87
Stand.Abw.	0.02	0.08	0.03

Tabelle A14: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CF<sub>4</sub>-Löslichkeit in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

	293.3 K	333.3 K	373.2 K	413.3 K
kein Pkt.	28.38	34.94	39.41	41.79
1	27.91	34.30	39.01	41.77
2	28.53	35.15	39.60	41.88
3	28.53	35.07	39.45	41.72
4	28.44	34.95	39.43	41.78
5	28.38	34.97	39.42	41.78
6	28.38	35.05	39.46	41.82
7	28.40	-	-	-
8	28.42	-	-	-
1 und 2	27.89	34.08	39.12	41.98
1 und 3	28.00	34.40	38.94	41.62
1 und 4	27.93	34.31	39.03	41.76
1 und 5	27.88	34.33	39.02	41.77
1 und 6	27.90	34.28	38.93	41.83
1 und 7	27.92	-	-	-
1 und 8	27.74	-	-	-
2 und 3	28.79	35.41	39.74	41.79
2 und 4	28.64	35.17	39.66	41.88
2 und 5	28.54	35.17	39.61	41.88
2 und 6	28.53	35.28	39.70	41.94
2 und 7	28.55	-	-	-
2 und 8	28.63	-	-	-
3 und 4	28.62	35.09	39.49	41.70
3 und 5	28.54	35.08	39.45	41.72
3 und 6	28.52	35.14	39.50	41.76
3 und 7	28.54	-	-	-
3 und 8	28.58	-	-	-
4 und 5	28.44	34.97	39.44	41.78
4 und 6	28.44	35.04	39.46	41.83
4 und 7	28.45	-	-	-
4 und 8	28.47	-	-	-
5 und 6	28.38	35.30	39.69	41.72
5 und 7	28.40	-	-	-
5 und 8	28.42	-	-	-
6 und 7	28.40	-	-	-
6 und 8	28.44	-	-	-
7 und 8	28.56	-	-	-
Stand.Abw.	0.34	0.27	0.22	0.13

Tabelle A15: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]

	293.1 K	333.1 K	373.2 K	413.2 K
kein Pkt.	1.28	2.50	4.08	5.86
1	1.27	2.49	4.09	5.85
2	1.28	2.50	4.06	5.87
3	1.28	2.50	4.08	5.87
4	1.28	2.50	4.08	5.87
5	1.28	2.50	4.07	5.86
6	1.28	-	4.08	5.88
1 und 2	1.26	2.49	4.07	5.83
1 und 3	1.26	2.50	4.10	5.85
1 und 4	1.27	2.49	4.09	5.85
1 und 5	1.27	2.50	4.09	5.84
1 und 6	1.27	-	4.10	5.86
2 und 3	1.28	2.50	4.05	5.87
2 und 4	1.28	2.50	4.06	5.87
2 und 5	1.28	2.50	4.06	5.87
2 und 6	1.28	-	4.06	5.88
3 und 4	1.28	2.50	4.08	5.87
3 und 5	1.28	2.50	4.08	5.87
3 und 6	1.28	-	4.08	5.88
4 und 5	1.28	2.50	4.08	5.86
4 und 6	1.28	-	4.08	5.88
5 und 6	1.28	-	4.08	5.88
Stand.Abw.	0.01	0.01	0.02	0.01

Tabelle A16: Henrysche Konstanten (bezogen auf Molalitätskala in MPa)  
für die H<sub>2</sub>-Löslichkeit in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]

	293.2 K	333.1 K	373.1 K	413.2 K
kein Pkt.	90.8	76.8	66.2	58.9
1	91.4	76.5	66.4	58.7
2	90.4	76.8	66.1	58.8
3	90.9	76.8	66.2	58.9
4	90.8	76.8	66.2	58.9
5	90.8	76.8	66.2	58.9
6	90.8	76.9	66.1	59.0
1 und 2	90.6	76.0	66.2	58.1
1 und 3	91.7	76.5	66.5	58.8
1 und 4	91.4	76.6	66.4	58.8
1 und 5	91.4	76.5	66.4	58.7
1 und 6	91.6	76.5	66.3	58.9
2 und 3	90.3	76.8	66.1	58.8
2 und 4	90.4	76.9	66.1	58.8
2 und 5	90.4	76.8	66.1	58.8
2 und 6	90.4	76.9	66.0	58.9
3 und 4	90.9	76.9	66.2	59.0
3 und 5	90.8	76.9	66.2	58.9
3 und 6	90.9	76.9	66.2	59.0
4 und 5	90.8	76.9	66.2	58.9
4 und 6	90.8	76.8	66.1	59.0
5 und 6	90.8	77.3	66.2	59.3
Stand.Abw.	0.3	0.3	0.1	0.2

B Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen

B1 Dichten und Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten

Tabelle B1.1: Dichte von [bmim][PF<sub>6</sub>]

(experimentelle Unsicherheit  $\Delta T = \pm 0.10$  K,  $\Delta p = \pm 0.0001$  kg/dm<sup>3</sup>)

T/K	$\rho$ /(kg/dm <sup>3</sup> )
289.10	1.3726
291.10	1.3708
293.10	1.3691
295.10	1.3674
297.05	1.3658
299.10	1.3641
301.05	1.3624
303.15	1.3606
305.10	1.3590
307.15	1.3573
309.15	1.3556

Tabelle B1.2: Dichte von [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

(experimentelle Unsicherheit  $\Delta T = \pm 0.10$  K,  $\Delta p = \pm 0.0001$  kg/dm<sup>3</sup>)

T / K	$\rho$ /(kg/dm <sup>3</sup> )
290.95	1.2149
292.95	1.2135
294.95	1.2121
297.00	1.2107
299.00	1.2094
301.00	1.2080
303.00	1.2067
305.00	1.2053
307.05	1.2040



Tabelle B1.3: Dichte von [hmim][Tf<sub>2</sub>N](experimentelle Unsicherheit  $\Delta T = \pm 0.10$  K,  $\Delta p = \pm 0.0001$  kg/dm<sup>3</sup>)

T / K	$\rho$ /(kg/dm <sup>3</sup> )
290.95	1.3781
292.95	1.3763
294.95	1.3744
296.95	1.3726
299.00	1.3708
301.00	1.3690
303.00	1.3672
305.05	1.3653
307.05	1.3635

Tabelle B1.4: Dichte von [bmpy][Tf<sub>2</sub>N](experimentelle Unsicherheit  $\Delta T = \pm 0.10$  K,  $\Delta p = \pm 0.0001$  kg/dm<sup>3</sup>)

T / K	$\rho$ /(kg/dm <sup>3</sup> )
289.00	1.4043
291.00	1.4026
293.00	1.4010
295.00	1.3994
297.05	1.3978
299.05	1.3962
301.05	1.3946
303.10	1.3931
305.10	1.3915
307.10	1.3900
309.10	1.3885

Tabelle B1.5: Experimentelle Ergebnisse für das spezifischen Volumen  $\tilde{V}$   
der ionischen Flüssigkeiten

	$\tilde{V} /(\text{dm}^3/\text{kg})$			
T/K	[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	[bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	[bmpy][Tf <sub>2</sub> N]
293.1	0.7270 ± 0.0005	0.7304 ± 0.0006	0.8242 ± 0.0007	0.7145 ± 0.0007
313.1		0.7397 ± 0.0030	0.8334 ± 0.0032	
333.1	0.7466 ± 0.0030	0.7487 ± 0.0030	0.8425 ± 0.0032	0.7359 ± 0.0031
353.1		0.7579 ± 0.0030	0.8515 ± 0.0032	
373.1	0.7675 ± 0.0031	0.7673 ± 0.0030	0.8603 ± 0.0033	0.7553 ± 0.0031
393.1			0.8689 ± 0.0033	
413.1	0.7895 ± 0.0032		0.8773 ± 0.0034	0.7740 ± 0.0032

Tabelle B1.6: Spezifisches Volumen  $\tilde{V}$  aus den Dichtemessungen (Biegeschwinger)

	$\tilde{V} /(\text{dm}^3/\text{kg})$			
T/K	[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	[bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	[bmpy][Tf <sub>2</sub> N]
293.1	0.7267 ± 0.0001	0.7304 ± 0.0001	0.8241 ± 0.0001	0.7138 ± 0.0001

Tabelle B1.7: Wassergehalt der untersuchten ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeit	Wassergehalt in Massenprozent
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	0.012
[bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	0.050
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	0.016
[bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	0.023

## B2 Messgeräte

### Druckmessung :

- Druckaufnehmer der Fa. WIKA GmbH, Klingenberg
- Anzeigegerät der Fa. WIKA GmbH (Thermovac TM20), Klingenberg
- x-t-Schreiber der Firma Kipp und Zonen GmbH
- Quecksilbermanometer Typ 604, Fa. Wilhelm Lambrecht, Göttingen
- Druckwaage Modell 5201 Desgranges et Huot GmbH, D-6054-Rodgau III

### Temperaturmessung :

- Pt 100 Widerstandsthermometer der Fa. Degussa, Hanau
- Digitalmultimeter Typ DM 6000 der Fa. Prema GmbH, Mainz
- Messstellenumschalter der Fa. Burster, Gernsbach

### Anzeige Verdränger :

- Messuhr der Fa. Siko zur Bestimmung des in die Zelle eingebrachten Volumens

### Thermostat :

- Typ F28 und F32; JULABO LABORTECHNIK GMBH

### Ventile Rohrleitungen :

- Ventile Typ 30-11HF2, 30-15HF2 in Hastelloy C4 oder Edelstahl 1.4571 der Fa. HIP, Erie, Pennsylvania, USA
- Rohrleitungen Außendurchmesser 1/16“ ,1/8“, 1/2“ der Fa. HIP, Erie, Pennsylvania, USA

### Warngerät CO :

- Campur Monitox Plus, Fa. Campur Monitors, München

## C Experimentelle Ergebnisse und tabellarischer Vergleich

Tabelle C1: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{H_2}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{(f_{H_2} / m_{H_2})}{MPa / (mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[bmim][PF_6]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
313.05 ± 0.1	0.01425 ± 0.00008	1.695 ± 0.032	120.04 ± 2.33	740.1 ± 2.9
	0.01720 ± 0.00008	2.016 ± 0.032	118.56 ± 1.96	740.4 ± 2.9
	0.02865 ± 0.00010	3.372 ± 0.042	119.97 ± 1.52	740.7 ± 2.9
	0.03807 ± 0.00012	4.422 ± 0.044	119.09 ± 1.21	740.6 ± 2.9
	0.04731 ± 0.00013	5.518 ± 0.046	120.32 ± 1.03	739.4 ± 2.9
	0.05689 ± 0.00015	6.650 ± 0.049	121.35 ± 0.91	740.4 ± 2.9
	0.06774 ± 0.00018	7.935 ± 0.052	122.50 ± 0.82	740.7 ± 2.9
	0.07775 ± 0.00049	9.085 ± 0.088	122.99 ± 1.36	740.4 ± 2.9
333.15 ± 0.1	0.01179 ± 0.00007	1.231 ± 0.030	105.15 ± 2.64	749.6 ± 2.9
	0.02173 ± 0.00009	2.288 ± 0.032	106.57 ± 1.51	749.2 ± 2.9
	0.03171 ± 0.00010	3.329 ± 0.041	106.90 ± 1.33	749.9 ± 2.9
	0.04293 ± 0.00012	4.502 ± 0.043	107.45 ± 1.05	749.1 ± 2.9
	0.05411 ± 0.00015	5.679 ± 0.046	108.24 ± 0.89	749.9 ± 2.9
	0.06507 ± 0.00017	6.875 ± 0.048	109.66 ± 0.79	749.9 ± 2.9
	0.07549 ± 0.00019	7.974 ± 0.050	110.29 ± 0.71	749.2 ± 2.9
	0.08541 ± 0.00021	9.014 ± 0.053	110.84 ± 0.67	749.2 ± 2.9
353.1 ± 0.1	0.01541 ± 0.00007	1.456 ± 0.030	95.23 ± 1.98	758.1 ± 3.0
	0.02751 ± 0.00009	2.643 ± 0.039	97.43 ± 1.45	758.0 ± 3.0
	0.03959 ± 0.00012	3.758 ± 0.041	96.82 ± 1.07	758.3 ± 3.0
	0.05191 ± 0.00014	4.926 ± 0.044	97.37 ± 0.88	757.7 ± 3.0
	0.06323 ± 0.00017	6.040 ± 0.046	98.58 ± 0.77	758.1 ± 3.0
	0.07387 ± 0.00045	7.045 ± 0.073	98.95 ± 1.14	756.6 ± 3.0
	0.08488 ± 0.00046	8.115 ± 0.074	99.76 ± 1.01	757.9 ± 3.0
	0.09564 ± 0.00047	9.100 ± 0.075	99.79 ± 0.92	757.5 ± 3.0
373.15 ± 0.1	0.01251 ± 0.00007	1.084 ± 0.029	87.16 ± 2.33	766.6 ± 3.0
	0.02482 ± 0.00009	2.147 ± 0.030	87.44 ± 1.25	767.0 ± 3.0
	0.03711 ± 0.00011	3.200 ± 0.040	87.64 ± 1.10	765.9 ± 3.0
	0.04957 ± 0.00013	4.258 ± 0.042	87.75 ± 0.88	766.4 ± 3.0
	0.06306 ± 0.00042	5.378 ± 0.067	87.62 ± 1.21	767.0 ± 3.0
	0.07685 ± 0.00044	6.596 ± 0.068	88.72 ± 1.01	765.7 ± 3.0
	0.09102 ± 0.00045	7.721 ± 0.069	88.19 ± 0.87	764.1 ± 3.0
	0.10607 ± 0.00047	9.021 ± 0.071	89.00 ± 0.77	762.9 ± 3.0

Tabelle C2: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von O<sub>2</sub> in [bmim][PF<sub>6</sub>]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{O_2}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{(f_{O_2} / m_{O_2})}{MPa/(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[bmim][PF_6]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.2 ± 0.1	0.02991 ± 0.00010	1.568 ± 0.027	51.89 ± 0.93	730.3 ± 2.1
	0.04486 ± 0.00012	2.351 ± 0.029	51.62 ± 0.65	731.0 ± 2.1
	0.05249 ± 0.00013	2.779 ± 0.037	52.00 ± 0.71	733.0 ± 2.1
	0.05994 ± 0.00014	3.165 ± 0.037	51.74 ± 0.64	733.0 ± 2.1
	0.07725 ± 0.00050	4.176 ± 0.056	52.62 ± 0.80	732.1 ± 2.1
	0.09408 ± 0.00052	5.167 ± 0.056	53.12 ± 0.67	730.0 ± 2.1
	0.11236 ± 0.00053	6.205 ± 0.057	53.06 ± 0.57	731.8 ± 2.1
	0.13000 ± 0.00055	7.315 ± 0.058	53.67 ± 0.51	731.6 ± 2.1
	0.15837 ± 0.00058	9.055 ± 0.060	53.93 ± 0.43	732.4 ± 2.1
313.15 ± 0.1	0.02243 ± 0.00008	1.164 ± 0.027	51.63 ± 1.21	740.6 ± 2.1
	0.05189 ± 0.00013	2.746 ± 0.037	52.23 ± 0.72	740.3 ± 2.1
	0.06610 ± 0.00015	3.539 ± 0.038	52.64 ± 0.59	741.0 ± 2.1
	0.08280 ± 0.00018	4.498 ± 0.039	53.16 ± 0.48	742.1 ± 2.1
	0.09894 ± 0.00021	5.434 ± 0.041	53.51 ± 0.43	741.6 ± 2.1
	0.11880 ± 0.00025	6.569 ± 0.043	53.58 ± 0.38	741.1 ± 2.1
	0.13900 ± 0.00029	7.799 ± 0.045	54.04 ± 0.34	741.6 ± 2.1
	0.15927 ± 0.00033	9.086 ± 0.047	54.61 ± 0.32	741.8 ± 2.1
333.15 ± 0.1	0.02371 ± 0.00008	1.229 ± 0.027	51.61 ± 1.14	749.4 ± 2.2
	0.04171 ± 0.00011	2.178 ± 0.028	51.82 ± 0.69	749.2 ± 2.2
	0.05540 ± 0.00013	2.915 ± 0.037	52.07 ± 0.67	750.2 ± 2.2
	0.08036 ± 0.00046	4.338 ± 0.054	53.15 ± 0.74	750.1 ± 2.2
	0.10781 ± 0.00049	5.887 ± 0.055	53.48 ± 0.56	750.7 ± 2.2
	0.12979 ± 0.00052	7.194 ± 0.056	54.03 ± 0.49	750.9 ± 2.2
	0.14824 ± 0.00053	8.250 ± 0.057	54.05 ± 0.43	750.7 ± 2.2
	0.16164 ± 0.00054	9.116 ± 0.058	54.60 ± 0.41	751.5 ± 2.2
353.2 ± 0.1	0.02612 ± 0.00008	1.343 ± 0.027	51.24 ± 1.04	758.8 ± 2.2
	0.04100 ± 0.00011	2.118 ± 0.028	51.37 ± 0.69	758.7 ± 2.2
	0.05692 ± 0.00013	2.982 ± 0.037	51.99 ± 0.66	759.1 ± 2.2
	0.07996 ± 0.00044	4.279 ± 0.053	52.93 ± 0.72	757.4 ± 2.2
	0.10377 ± 0.00046	5.581 ± 0.054	53.02 ± 0.57	759.7 ± 2.2
	0.12323 ± 0.00048	6.681 ± 0.055	53.29 ± 0.49	760.2 ± 2.2
	0.14241 ± 0.00051	7.756 ± 0.056	53.39 ± 0.44	760.1 ± 2.2
	0.16243 ± 0.00053	8.962 ± 0.057	53.92 ± 0.39	761.3 ± 2.2
373.1 ± 0.1	0.02708 ± 0.00008	1.371 ± 0.027	50.49 ± 1.00	767.8 ± 2.2
	0.04718 ± 0.00011	2.433 ± 0.028	51.34 ± 0.61	768.3 ± 2.2
	0.06687 ± 0.00042	3.449 ± 0.051	51.25 ± 0.83	768.2 ± 2.2
	0.08717 ± 0.00043	4.567 ± 0.052	51.96 ± 0.65	769.5 ± 2.2
	0.10810 ± 0.00045	5.702 ± 0.053	52.21 ± 0.54	769.4 ± 2.2
	0.12642 ± 0.00047	6.740 ± 0.054	52.67 ± 0.47	769.5 ± 2.2
	0.14491 ± 0.00049	7.742 ± 0.055	52.69 ± 0.42	769.6 ± 2.2
	0.16338 ± 0.00052	8.822 ± 0.056	53.14 ± 0.38	770.3 ± 2.2

Tabelle C3: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CO_2}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{(f_{CO_2} / m_{CO_2})}{MPa / (mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[bmim][CH_3SO_4]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.2 ± 0.1	0.4927 ± 0.0066	0.908 ± 0.033	1.756 ± 0.067	842.8 ± 3.2
	0.7996 ± 0.0068	1.457 ± 0.033	1.684 ± 0.041	851.5 ± 3.2
	1.1827 ± 0.0070	2.139 ± 0.034	1.608 ± 0.027	865.5 ± 3.3
	1.7123 ± 0.0074	3.031 ± 0.035	1.494 ± 0.018	885.5 ± 3.4
	2.3837 ± 0.0079	4.120 ± 0.037	1.362 ± 0.013	910.2 ± 3.6
313.25 ± 0.1	0.3512 ± 0.0013	0.933 ± 0.024	2.553 ± 0.066	843.7 ± 3.2
	0.8968 ± 0.0027	2.359 ± 0.028	2.374 ± 0.029	863.4 ± 3.3
	1.3614 ± 0.0042	3.428 ± 0.032	2.163 ± 0.022	880.7 ± 3.4
	1.7429 ± 0.0052	4.368 ± 0.036	2.058 ± 0.018	896.9 ± 3.5
	1.8459 ± 0.0075	4.583 ± 0.041	2.017 ± 0.020	900.2 ± 3.5
	2.2724 ± 0.0079	5.670 ± 0.043	1.918 ± 0.016	920.3 ± 3.6
	2.6464 ± 0.0082	6.643 ± 0.045	1.831 ± 0.014	931.1 ± 3.7
	3.0728* ± 0.0086	7.962 ± 0.046	1.748 ± 0.011	948.7 ± 3.8
333.1 ± 0.1	3.3042* ± 0.0088	9.357 ± 0.047	1.730 ± 0.010	956.4 ± 3.8
	0.4928 ± 0.0068	1.756 ± 0.044	3.351 ± 0.096	859.7 ± 3.3
	0.7157 ± 0.0069	2.506 ± 0.044	3.207 ± 0.065	867.5 ± 3.3
	1.1303 ± 0.0071	4.008 ± 0.046	3.072 ± 0.040	883.8 ± 3.4
	1.4214 ± 0.0073	5.029 ± 0.047	2.949 ± 0.031	897.0 ± 3.5
	1.7426 ± 0.0075	6.230 ± 0.048	2.844 ± 0.025	909.2 ± 3.6
	1.9743* ± 0.0076	7.284 ± 0.049	2.812 ± 0.022	
	2.2077* ± 0.0079	8.177 ± 0.050	2.720 ± 0.019	924.6 ± 3.6
353.1 ± 0.1	2.3597* ± 0.0080	8.944 ± 0.050	2.693 ± 0.018	927.6 ± 3.7
	0.3787 ± 0.0068	1.780 ± 0.051	4.469 ± 0.152	864.0 ± 3.3
	0.5064 ± 0.0068	2.393 ± 0.052	4.413 ± 0.112	865.0 ± 3.3
	0.6901 ± 0.0069	3.262 ± 0.052	4.303 ± 0.081	875.3 ± 3.4
	0.9486 ± 0.0071	4.467 ± 0.053	4.137 ± 0.058	885.8 ± 3.4
	1.0896 ± 0.0071	5.169 ± 0.053	4.081 ± 0.050	889.9 ± 3.4
	1.2207 ± 0.0072	5.879 ± 0.054	4.054 ± 0.044	893.7 ± 3.5
	1.5194 ± 0.0073	7.495 ± 0.055	3.950 ± 0.035	
373.1 ± 0.1	1.8775* ± 0.0077	9.428 ± 0.057	3.782 ± 0.028	919.4 ± 3.6
	0.1871 ± 0.0009	1.114 ± 0.025	5.803 ± 0.135	867.1 ± 3.3
	0.3764 ± 0.0013	2.232 ± 0.028	5.627 ± 0.073	874.0 ± 3.4
	0.5553 ± 0.0069	3.286 ± 0.061	5.478 ± 0.122	880.8 ± 3.4
	0.7274 ± 0.0070	4.387 ± 0.061	5.437 ± 0.092	884.8 ± 3.4
	0.8853 ± 0.0071	5.336 ± 0.062	5.310 ± 0.075	892.7 ± 3.5
	1.0931 ± 0.0072	6.652 ± 0.063	5.193 ± 0.060	900.0 ± 3.5
	1.1729 ± 0.0073	7.170 ± 0.063	5.152 ± 0.055	903.5 ± 3.5
	1.4200* ± 0.0074	8.942 ± 0.064	5.080 ± 0.045	910.1 ± 3.6

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CO_2}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{(f_{CO_2} / m_{CO_2})}{MPa / (mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[bmim][CH_3SO_4]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
393.1 ± 0.1	0.1351 ± 0.0008	0.973 ± 0.026	7.067 ± 0.190	872.8 ± 3.3
	0.2728 ± 0.0010	1.960 ± 0.028	6.918 ± 0.101	878.5 ± 3.4
	0.4188 ± 0.0014	3.041 ± 0.030	6.845 ± 0.071	884.7 ± 3.4
	0.5606 ± 0.0017	4.076 ± 0.033	6.718 ± 0.058	890.7 ± 3.4
	0.7124 ± 0.0021	5.226 ± 0.036	6.627 ± 0.050	896.0 ± 3.5
	0.8661 ± 0.0027	6.412 ± 0.040	6.535 ± 0.046	902.9 ± 3.5
	1.0307 ± 0.0031	7.729 ± 0.043	6.450 ± 0.041	909.4 ± 3.5
	1.2148* ± 0.0036	9.246 ± 0.047	6.355 ± 0.037	915.4 ± 3.6
413.1 ± 0.1	0.1316 ± 0.0007	1.113 ± 0.026	8.309 ± 0.202	882.8 ± 3.4
	0.2640 ± 0.0010	2.258 ± 0.029	8.250 ± 0.109	888.0 ± 3.4
	0.4020 ± 0.0013	3.431 ± 0.031	8.077 ± 0.078	894.1 ± 3.5
	0.5412 ± 0.0017	4.655 ± 0.034	7.981 ± 0.064	897.4 ± 3.5
	0.6890 ± 0.0020	5.993 ± 0.038	7.901 ± 0.055	904.4 ± 3.5
	0.8430 ± 0.0026	7.380 ± 0.043	7.778 ± 0.051	911.3 ± 3.6
	0.9649* ± 0.0029	8.585 ± 0.045	7.756 ± 0.047	911.4 ± 3.6
	1.0927* ± 0.0033	9.805 ± 0.048	7.673 ± 0.044	921.7 ± 3.6

Tabelle C4: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

$\overline{T}$ K	$\overline{m_{H_2}}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\overline{p}$ MPa	$\overline{(f_{H_2} / m_{H_2})}$ MPa/(mol · kg <sup>-1</sup> )	$\overline{V / \tilde{m}_{[bmim][CH_3SO_4]}}$ (cm <sup>3</sup> · kg <sup>-1</sup> )
293.3 ± 0.1	0.00859 ± 0.00009	1.457 ± 0.035	171.1 ± 4.4	825.0 ± 4.1
	0.01706 ± 0.00010	2.879 ± 0.037	171.7 ± 2.4	826.1 ± 4.1
	0.02379 ± 0.00011	4.011 ± 0.039	172.6 ± 1.8	822.2 ± 4.1
	0.03442 ± 0.00014	5.845 ± 0.043	175.7 ± 1.4	824.5 ± 4.1
	0.04035 ± 0.00015	6.855 ± 0.046	176.9 ± 1.3	820.0 ± 4.1
	0.05041 ± 0.00018	8.617 ± 0.051	179.8 ± 1.2	820.4 ± 4.1
333.15 ± 0.1	0.00850 ± 0.00008	1.125 ± 0.031	133.2 ± 3.8	842.2 ± 4.2
	0.01548 ± 0.00009	2.072 ± 0.032	135.4 ± 2.2	841.2 ± 4.2
	0.03053 ± 0.00012	4.125 ± 0.036	138.2 ± 1.3	841.3 ± 4.2
	0.04069 ± 0.00015	5.491 ± 0.040	139.0 ± 1.1	841.3 ± 4.2
	0.05072 ± 0.00018	6.941 ± 0.044	142.1 ± 1.0	840.8 ± 4.2
	0.06080 ± 0.00021	8.393 ± 0.047	144.5 ± 0.9	840.6 ± 4.2
373.1 ± 0.1	0.01231 ± 0.00008	1.348 ± 0.029	110.2 ± 2.4	862.5 ± 4.3
	0.02144 ± 0.00010	2.379 ± 0.031	112.3 ± 1.5	859.9 ± 4.3
	0.03163 ± 0.00012	3.505 ± 0.033	112.8 ± 1.1	859.5 ± 4.3
	0.04189 ± 0.00015	4.590 ± 0.036	112.1 ± 1.0	859.3 ± 4.3
	0.05545 ± 0.00019	6.216 ± 0.041	115.7 ± 0.8	861.3 ± 4.3
	0.06736 ± 0.00022	7.520 ± 0.045	116.0 ± 0.8	861.4 ± 4.3
	0.07844 ± 0.00051	8.873 ± 0.076	118.3 ± 1.2	861.5 ± 4.3
413.15 ± 0.1	0.01261 ± 0.00008	1.179 ± 0.027	94.0 ± 2.2	879.7 ± 4.4
	0.02579 ± 0.00010	2.412 ± 0.030	94.6 ± 1.2	880.2 ± 4.4
	0.03742 ± 0.00013	3.493 ± 0.033	94.9 ± 0.9	880.3 ± 4.4
	0.05141 ± 0.00017	4.761 ± 0.036	94.7 ± 0.8	881.3 ± 4.4
	0.06419 ± 0.00021	6.030 ± 0.040	96.6 ± 0.7	879.8 ± 4.4
	0.07624 ± 0.00047	7.266 ± 0.064	98.6 ± 1.0	878.1 ± 4.4
	0.09400 ± 0.00050	8.919 ± 0.067	98.9 ± 0.9	878.3 ± 4.4



Tabelle C5: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CO in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CO}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{(f_{CO} / m_{CO})}{MPa / (mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[bmim][CH_3SO_4]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.15 ± 0.1	0.01783 ± 0.00021	1.696 ± 0.040	94.5 ± 2.5	824.8 ± 3.2
	0.03209 ± 0.00023	3.124 ± 0.041	96.1 ± 1.5	824.8 ± 3.2
	0.04461 ± 0.00025	4.347 ± 0.043	95.8 ± 1.1	823.9 ± 3.2
	0.06126 ± 0.00028	6.102 ± 0.046	97.2 ± 0.9	825.2 ± 3.2
	0.07677 ± 0.00032	7.818 ± 0.050	98.7 ± 0.8	824.6 ± 3.2
	0.08657 ± 0.00034	8.910 ± 0.052	99.3 ± 0.7	824.0 ± 3.2
333.15 ± 0.1	0.01723 ± 0.00019	1.554 ± 0.037	90.1 ± 2.4	842.9 ± 3.3
	0.03101 ± 0.00021	2.835 ± 0.038	91.3 ± 1.4	842.7 ± 3.3
	0.04938 ± 0.00024	4.566 ± 0.041	92.2 ± 0.9	843.9 ± 3.3
	0.06695 ± 0.00028	6.335 ± 0.045	94.3 ± 0.8	843.9 ± 3.3
	0.08399 ± 0.00032	8.071 ± 0.049	95.7 ± 0.7	843.8 ± 3.3
	0.09618 ± 0.00035	9.331 ± 0.051	96.5 ± 0.6	842.4 ± 3.3
373.15 ± 0.1	0.01434 ± 0.00017	1.217 ± 0.035	85.0 ± 2.6	862.2 ± 3.4
	0.02826 ± 0.00019	2.419 ± 0.036	85.9 ± 1.4	861.3 ± 3.4
	0.04222 ± 0.00021	3.682 ± 0.038	87.7 ± 1.0	861.9 ± 3.4
	0.05859 ± 0.00025	5.186 ± 0.041	89.2 ± 0.8	861.2 ± 3.4
	0.07249 ± 0.00028	6.481 ± 0.044	90.3 ± 0.7	861.7 ± 3.4
	0.08442 ± 0.00031	7.622 ± 0.046	91.3 ± 0.6	861.4 ± 3.4
	0.09891 ± 0.00035	8.967 ± 0.050	91.9 ± 0.6	861.7 ± 3.4
413.15 ± 0.1	0.01991 ± 0.00017	1.588 ± 0.033	80.1 ± 1.8	878.3 ± 3.4
	0.03893 ± 0.00020	3.154 ± 0.036	81.7 ± 1.0	878.2 ± 3.4
	0.05842 ± 0.00024	4.809 ± 0.039	83.4 ± 0.7	878.0 ± 3.4
	0.07707 ± 0.00029	6.404 ± 0.043	84.5 ± 0.6	878.7 ± 3.4
	0.09178 ± 0.00033	7.692 ± 0.046	85.6 ± 0.6	879.3 ± 3.4
	0.10524 ± 0.00037	8.871 ± 0.049	86.3 ± 0.5	878.4 ± 3.4

Tabelle C6: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CH<sub>4</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

$\overline{T}$ K	$\overline{m_{\text{CH}_4}}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\overline{p}$ MPa	$\overline{f_{\text{CH}_4} / m_{\text{CH}_4}}$ MPa/(mol · kg <sup>-1</sup> )	$\overline{V / \tilde{m}_{[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]}}$ (cm <sup>3</sup> · kg <sup>-1</sup> )
293.15 ± 0.1	0.03800 ± 0.00045	1.363 ± 0.035	35.0 ± 1.0	828.0 ± 3.2
	0.06842 ± 0.00048	2.528 ± 0.036	35.3 ± 0.6	828.0 ± 3.2
	0.10276 ± 0.00055	4.071 ± 0.039	36.8 ± 0.4	827.1 ± 3.2
	0.13722 ± 0.00061	5.579 ± 0.041	36.8 ± 0.3	828.4 ± 3.2
	0.17192 ± 0.00068	7.418 ± 0.044	37.8 ± 0.3	827.8 ± 3.2
	0.19286 ± 0.00072	8.510 ± 0.045	38.0 ± 0.3	827.2 ± 3.2
333.15 ± 0.1	0.04009 ± 0.00022	1.604 ± 0.028	39.3 ± 0.7	844.6 ± 3.3
	0.07673 ± 0.00029	3.208 ± 0.031	40.4 ± 0.4	846.0 ± 3.3
	0.10435 ± 0.00035	4.548 ± 0.034	41.5 ± 0.4	846.3 ± 3.3
	0.13551 ± 0.00043	5.996 ± 0.037	41.5 ± 0.3	848.6 ± 3.3
	0.15999 ± 0.00050	7.268 ± 0.040	42.1 ± 0.3	848.6 ± 3.3
	0.18827 ± 0.00058	8.853 ± 0.043	42.9 ± 0.3	849.0 ± 3.3
373.15 ± 0.1	0.03682 ± 0.00020	1.603 ± 0.028	43.1 ± 0.8	862.1 ± 3.4
	0.05933 ± 0.00024	2.625 ± 0.030	43.5 ± 0.5	862.5 ± 3.4
	0.08444 ± 0.00030	3.829 ± 0.033	44.2 ± 0.4	863.6 ± 3.4
	0.11390 ± 0.00037	5.210 ± 0.036	44.3 ± 0.3	865.8 ± 3.4
	0.14312 ± 0.00045	6.666 ± 0.039	44.7 ± 0.3	866.5 ± 3.4
	0.17255 ± 0.00053	8.206 ± 0.043	45.3 ± 0.3	867.1 ± 3.4
413.2 ± 0.1	0.03678 ± 0.00019	1.645 ± 0.028	44.5 ± 0.8	881.0 ± 3.4
	0.06986 ± 0.00025	3.185 ± 0.031	45.1 ± 0.5	880.3 ± 3.4
	0.10387 ± 0.00034	4.795 ± 0.035	45.4 ± 0.4	882.4 ± 3.4
	0.13110 ± 0.00041	6.119 ± 0.038	45.7 ± 0.3	883.0 ± 3.4
	0.15781 ± 0.00048	7.435 ± 0.041	46.0 ± 0.3	883.8 ± 3.4
	0.18418 ± 0.00067	8.814 ± 0.050	46.5 ± 0.3	883.4 ± 3.4

Tabelle C7: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Xe in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{Xe}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{f_{Xe}/m_{Xe}}{MPa/(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V/\tilde{m}_{[bmim][CH_3SO_4]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.1 ± 0.1	0.1553 ± 0.0008	1.194 ± 0.026	7.19 ± 0.17	831.3 ± 3.2
	0.2327 ± 0.0011	1.840 ± 0.028	7.12 ± 0.13	833.5 ± 3.2
	0.3122 ± 0.0013	2.525 ± 0.030	6.99 ± 0.10	836.5 ± 3.2
	0.3855 ± 0.0016	3.158 ± 0.032	6.80 ± 0.09	840.8 ± 3.2
333.15 ± 0.1	0.1302 ± 0.0007	1.417 ± 0.027	10.32 ± 0.22	849.1 ± 3.3
	0.1904 ± 0.0009	2.116 ± 0.029	10.25 ± 0.16	849.6 ± 3.3
	0.2589 ± 0.0011	2.939 ± 0.032	10.13 ± 0.13	854.4 ± 3.3
	0.3829 ± 0.0016	4.534 ± 0.037	9.90 ± 0.11	859.6 ± 3.3
	0.5010 ± 0.0020	6.298 ± 0.041	9.74 ± 0.10	864.2 ± 3.3
	0.5896 ± 0.0027	8.030 ± 0.048	9.75 ± 0.10	868.3 ± 3.4
	0.6520* ± 0.0029	9.607 ± 0.050	9.78 ± 0.10	871.0 ± 3.4
373.2 ± 0.1	0.1168 ± 0.0006	1.588 ± 0.028	13.04 ± 0.25	866.0 ± 3.4
	0.2180 ± 0.0010	3.064 ± 0.033	12.95 ± 0.16	870.0 ± 3.4
	0.2952 ± 0.0012	4.281 ± 0.036	12.92 ± 0.14	872.5 ± 3.4
	0.3950 ± 0.0016	5.947 ± 0.041	12.81 ± 0.12	876.9 ± 3.4
	0.4525 ± 0.0018	6.983 ± 0.044	12.75 ± 0.12	879.1 ± 3.4
	0.5383 ± 0.0024	8.787 ± 0.052	12.81 ± 0.12	882.6 ± 3.4
	0.6461 ± 0.0028	11.295 ± 0.072	12.78 ± 0.13	885.8 ± 3.5
413.15 ± 0.1	0.1044 ± 0.0004	1.705 ± 0.019	15.81 ± 0.20	883.4 ± 3.4
	0.1921 ± 0.0009	3.191 ± 0.034	15.63 ± 0.19	887.1 ± 3.5
	0.2798 ± 0.0012	4.763 ± 0.039	15.54 ± 0.16	891.1 ± 3.5
	0.3555 ± 0.0015	6.184 ± 0.043	15.46 ± 0.14	894.2 ± 3.5
	0.4335 ± 0.0018	7.708 ± 0.048	15.35 ± 0.13	898.0 ± 3.5
	0.5039* ± 0.0023	9.280 ± 0.056	15.44 ± 0.14	901.1 ± 3.5

Tabelle C8: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CO_2}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{(f_{CO_2} / m_{CO_2})}{MPa / (mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[hmim][Tf_2N]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.15 ± 0.1	0.4960 ± 0.0017	0.601 ± 0.032	1.174 ± 0.063	748.2 ± 4.2
	1.2181 ± 0.0080	1.392 ± 0.040	1.060 ± 0.031	775.4 ± 4.4
	1.7814 ± 0.0084	1.954 ± 0.041	0.986 ± 0.021	797.2 ± 4.5
	2.6295 ± 0.0093	2.733 ± 0.043	0.893 ± 0.014	831.2 ± 4.7
	3.4283 ± 0.0103	3.382 ± 0.045	0.815 ± 0.011	863.9 ± 5.0
333.15 ± 0.1	0.4914 ± 0.0076	1.159 ± 0.048	2.266 ± 0.100	765.3 ± 4.3
	0.9834 ± 0.0080	2.270 ± 0.049	2.132 ± 0.049	787.5 ± 4.4
	1.3389 ± 0.0081	2.998 ± 0.050	2.014 ± 0.035	797.9 ± 4.5
	1.8588 ± 0.0087	4.127 ± 0.051	1.915 ± 0.026	823.1 ± 4.7
	2.8215 ± 0.0098	6.088 ± 0.055	1.726 ± 0.017	863.4 ± 5.0
	3.5047 ± 0.0106	7.470 ± 0.057	1.612 ± 0.013	889.6 ± 5.2
	4.0587* ± 0.0113	8.695 ± 0.060	1.539 ± 0.011	912.3 ± 5.3
	4.6574* ± 0.0121	9.911 ± 0.062	1.449 ± 0.010	941.7 ± 5.5
373.2 ± 0.1	0.4872 ± 0.0078	1.874 ± 0.060	3.683 ± 0.132	785.8 ± 4.4
	0.8653 ± 0.0081	3.256 ± 0.061	3.486 ± 0.073	802.6 ± 4.5
	1.2157 ± 0.0083	4.557 ± 0.062	3.366 ± 0.052	816.6 ± 4.6
	1.4858 ± 0.0086	5.538 ± 0.063	3.269 ± 0.042	829.1 ± 4.7
	2.0775 ± 0.0091	7.726 ± 0.066	3.092 ± 0.030	855.1 ± 4.9
	2.5935* ± 0.0097	9.621 ± 0.069	2.944 ± 0.024	878.5 ± 5.1
413.2 ± 0.1	0.2459 ± 0.0009	1.352 ± 0.035	5.381 ± 0.141	799.1 ± 4.5
	0.4762 ± 0.0080	2.574 ± 0.074	5.186 ± 0.173	808.7 ± 4.6
	0.9669 ± 0.0084	5.213 ± 0.076	4.959 ± 0.084	830.2 ± 4.7
	1.1253 ± 0.0085	6.052 ± 0.077	4.881 ± 0.072	836.7 ± 4.8
	1.3925 ± 0.0087	7.488 ± 0.078	4.770 ± 0.058	849.7 ± 4.9
	1.6870* ± 0.0090	9.086 ± 0.080	4.658 ± 0.048	862.2 ± 4.9

Tabelle C9: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{H_2}}{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{(f_{H_2} / m_{H_2})}{\text{MPa}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{V/\tilde{m}_{[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}}{(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})}$
293.2 ± 0.1	0.01713 ± 0.00009	1.476 ± 0.020	86.94 ± 1.27	723.3 ± 2.7
	0.02984 ± 0.00011	2.557 ± 0.030	86.97 ± 1.06	719.1 ± 2.7
	0.04684 ± 0.00016	4.048 ± 0.034	88.49 ± 0.77	715.7 ± 2.7
	0.06284 ± 0.00020	5.337 ± 0.037	87.63 ± 0.65	722.0 ± 2.7
	0.08051 ± 0.00030	6.822 ± 0.046	88.18 ± 0.65	723.1 ± 2.7
	0.09812 ± 0.00034	8.307 ± 0.050	88.88 ± 0.59	724.9 ± 2.7
	0.11526 ± 0.00038	9.819 ± 0.054	90.23 ± 0.54	725.8 ± 2.7
333.2 ± 0.1	0.03213 ± 0.00012	2.264 ± 0.021	71.35 ± 0.69	737.5 ± 2.8
	0.05060 ± 0.00016	3.544 ± 0.032	71.40 ± 0.66	745.3 ± 2.8
	0.06678 ± 0.00021	4.720 ± 0.035	72.52 ± 0.56	743.1 ± 2.8
	0.08695 ± 0.00030	6.157 ± 0.041	73.22 ± 0.53	741.0 ± 2.8
	0.10752 ± 0.00035	7.601 ± 0.045	73.67 ± 0.48	745.8 ± 2.8
	0.13135 ± 0.00042	9.305 ± 0.050	74.52 ± 0.44	745.3 ± 2.8
373.15 ± 0.1	0.02641 ± 0.00010	1.591 ± 0.018	60.73 ± 0.74	766.2 ± 2.9
	0.04718 ± 0.00015	2.866 ± 0.029	61.63 ± 0.65	766.1 ± 2.9
	0.07446 ± 0.00026	4.499 ± 0.036	61.81 ± 0.53	766.5 ± 2.9
	0.10165 ± 0.00033	6.179 ± 0.040	62.71 ± 0.44	765.7 ± 2.9
	0.12777 ± 0.00040	7.746 ± 0.044	63.03 ± 0.40	766.3 ± 2.9
	0.14880 ± 0.00046	9.077 ± 0.048	63.86 ± 0.37	765.1 ± 2.9
413.2 ± 0.1	0.03070 ± 0.00011	1.620 ± 0.018	53.18 ± 0.62	786.5 ± 3.1
	0.05729 ± 0.00018	3.050 ± 0.029	54.00 ± 0.54	787.4 ± 3.1
	0.09234 ± 0.00030	4.918 ± 0.036	54.49 ± 0.43	786.4 ± 3.1
	0.12509 ± 0.00039	6.638 ± 0.041	54.74 ± 0.37	786.9 ± 3.1
	0.15232 ± 0.00058	8.098 ± 0.051	55.22 ± 0.39	786.9 ± 3.1
	0.17841 ± 0.00064	9.508 ± 0.054	55.71 ± 0.36	786.6 ± 3.1

Tabelle C10: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CO in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CO}}{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{f_{CO}/m_{CO}}{\text{MPa}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{V/\tilde{m}_{[hmim][Tf_2N]}}{(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})}$
293.3 ± 0.1	0.04527 ± 0.00015	1.459 ± 0.017	32.1 ± 0.4	726.9 ± 3.7
	0.09535 ± 0.00033	3.119 ± 0.031	32.4 ± 0.3	728.3 ± 3.7
	0.15435 ± 0.00049	5.092 ± 0.036	32.4 ± 0.3	729.3 ± 3.7
	0.19349 ± 0.00074	6.431 ± 0.044	32.6 ± 0.3	730.9 ± 3.7
	0.23353 ± 0.00084	7.833 ± 0.047	32.8 ± 0.2	733.0 ± 3.7
	0.27090* ± 0.00093	9.261 ± 0.050	33.4 ± 0.2	732.5 ± 3.7
333.2 ± 0.1	0.04655 ± 0.00015	1.578 ± 0.018	33.9 ± 0.4	746.1 ± 3.8
	0.10545 ± 0.00035	3.627 ± 0.032	34.4 ± 0.3	747.8 ± 3.8
	0.14188 ± 0.00045	4.912 ± 0.035	34.6 ± 0.3	748.6 ± 3.8
	0.17901 ± 0.00068	6.236 ± 0.043	34.8 ± 0.3	750.6 ± 3.8
	0.21679 ± 0.00077	7.622 ± 0.046	35.2 ± 0.2	751.3 ± 3.8
	0.26027* ± 0.00088	9.284 ± 0.050	35.8 ± 0.2	752.6 ± 3.8
373.25 ± 0.1	0.04192 ± 0.00014	1.464 ± 0.017	35.0 ± 0.4	766.3 ± 3.8
	0.07389 ± 0.00026	2.581 ± 0.029	35.1 ± 0.4	767.4 ± 3.8
	0.12079 ± 0.00038	4.252 ± 0.033	35.4 ± 0.3	768.7 ± 3.8
	0.16667 ± 0.00063	5.867 ± 0.042	35.6 ± 0.3	770.0 ± 3.8
	0.20381 ± 0.00072	7.249 ± 0.045	36.1 ± 0.3	771.8 ± 3.9
	0.26123* ± 0.00086	9.390 ± 0.050	36.6 ± 0.2	772.8 ± 3.9
413.15 ± 0.1	0.05691 ± 0.00018	1.971 ± 0.019	34.8 ± 0.3	788.3 ± 3.9
	0.08904 ± 0.00029	3.104 ± 0.030	35.2 ± 0.4	789.2 ± 3.9
	0.12097 ± 0.00038	4.221 ± 0.033	35.3 ± 0.3	789.8 ± 3.9
	0.17755 ± 0.00064	6.231 ± 0.042	35.7 ± 0.3	791.8 ± 4.0
	0.23359 ± 0.00078	8.265 ± 0.047	36.3 ± 0.2	793.1 ± 4.0
	0.27495* ± 0.00089	9.785 ± 0.051	36.7 ± 0.2	794.8 ± 4.0

Tabelle C11: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CH<sub>4</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CH_4}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{f_{CH_4} / m_{CH_4}}{MPa / (mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[hmim][Tf_2N]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.3 ± 0.1	0.06324 ± 0.00020	0.886 ± 0.020	13.78 ± 0.33	728.4 ± 2.2
	0.13936 ± 0.00086	2.001 ± 0.029	13.85 ± 0.23	731.9 ± 2.2
	0.21619 ± 0.00099	3.192 ± 0.039	13.93 ± 0.19	734.1 ± 2.2
	0.30939 ± 0.00119	4.673 ± 0.042	13.88 ± 0.15	738.2 ± 2.2
	0.40452 ± 0.00142	6.294 ± 0.045	13.90 ± 0.12	742.3 ± 2.2
	0.51059 ± 0.00170	8.252 ± 0.049	13.96 ± 0.11	744.5 ± 2.2
333.15 ± 0.1	0.08421 ± 0.00030	1.440 ± 0.023	16.83 ± 0.28	747.6 ± 2.2
	0.15202 ± 0.00048	2.671 ± 0.033	17.06 ± 0.23	750.6 ± 2.2
	0.22147 ± 0.00094	3.946 ± 0.041	17.06 ± 0.20	753.9 ± 2.2
	0.30490 ± 0.00113	5.518 ± 0.044	17.05 ± 0.16	757.0 ± 2.2
	0.39127 ± 0.00134	7.217 ± 0.048	17.09 ± 0.14	760.5 ± 2.2
	0.48782 ± 0.00160	9.207 ± 0.053	17.16 ± 0.12	764.2 ± 2.3
373.25 ± 0.1	0.10017 ± 0.00033	1.966 ± 0.024	19.37 ± 0.25	770.2 ± 2.3
	0.19619 ± 0.00085	3.897 ± 0.042	19.37 ± 0.23	773.5 ± 2.3
	0.25405 ± 0.00097	5.086 ± 0.044	19.38 ± 0.19	775.2 ± 2.3
	0.30681 ± 0.00110	6.182 ± 0.046	19.39 ± 0.17	778.1 ± 2.3
	0.35267 ± 0.00121	7.166 ± 0.049	19.44 ± 0.15	778.9 ± 2.3
	0.45037 ± 0.00147	9.300 ± 0.054	19.54 ± 0.14	783.7 ± 2.3
413.25 ± 0.1	0.07930 ± 0.00027	1.660 ± 0.023	20.81 ± 0.30	790.1 ± 2.3
	0.13458 ± 0.00042	2.854 ± 0.034	20.99 ± 0.26	792.4 ± 2.3
	0.19281 ± 0.00081	4.104 ± 0.042	20.98 ± 0.23	794.6 ± 2.3
	0.25054 ± 0.00094	5.415 ± 0.045	21.21 ± 0.20	796.1 ± 2.3
	0.33490 ± 0.00114	7.240 ± 0.049	21.11 ± 0.16	800.5 ± 2.4
	0.42213 ± 0.00137	9.239 ± 0.054	21.26 ± 0.15	803.2 ± 2.4

Tabelle C12: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Xe in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{Xe}}{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{f_{Xe}/m_{Xe}}{\text{MPa}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{V/\tilde{m}_{[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}}{(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})}$
293.3 ± 0.1	0.6611 ± 0.0021	1.848 ± 0.019	2.52 ± 0.03	759.5 ± 2.9
	0.9332 ± 0.0029	2.567 ± 0.022	2.37 ± 0.02	774.2 ± 3.0
	1.2778 ± 0.0045	3.452 ± 0.034	2.20 ± 0.03	791.0 ± 3.1
	1.5252 ± 0.0052	4.080 ± 0.036	2.09 ± 0.03	803.3 ± 3.2
	2.0804 ± 0.0068*	5.593 ± 0.041	1.88 ± 0.02	830.1 ± 3.3
333.3 ± 0.1	0.3966 ± 0.0014	1.768 ± 0.019	4.17 ± 0.05	768.2 ± 3.0
	0.5547 ± 0.0018	2.467 ± 0.021	4.04 ± 0.04	775.8 ± 3.0
	0.8823 ± 0.0032	3.914 ± 0.035	3.81 ± 0.04	792.5 ± 3.1
	1.0638 ± 0.0037	4.741 ± 0.037	3.69 ± 0.04	800.3 ± 3.1
	1.3597 ± 0.0045	6.109 ± 0.041	3.51 ± 0.03	815.8 ± 3.2
	1.6719 ± 0.0054*	7.695 ± 0.045	3.35 ± 0.03	831.0 ± 3.3
	1.9544 ± 0.0062*	9.415 ± 0.049	3.23 ± 0.03	844.9 ± 3.4
373.2 ± 0.1	0.2996 ± 0.0011	1.838 ± 0.019	5.84 ± 0.07	784.6 ± 3.0
	0.4488 ± 0.0015	2.756 ± 0.029	5.71 ± 0.07	789.9 ± 3.1
	0.5672 ± 0.0018	3.498 ± 0.031	5.62 ± 0.06	797.4 ± 3.1
	0.6876 ± 0.0021	4.238 ± 0.033	5.50 ± 0.05	804.4 ± 3.2
	0.8112 ± 0.0029	5.012 ± 0.038	5.39 ± 0.05	809.4 ± 3.2
	1.0890 ± 0.0037*	6.822 ± 0.043	5.20 ± 0.04	824.9 ± 3.3
	1.4880 ± 0.0048*	9.563 ± 0.050	4.94 ± 0.04	846.5 ± 3.4
413.3 ± 0.1	0.1907 ± 0.0008	1.476 ± 0.019	7.52 ± 0.10	798.0 ± 3.1
	0.3389 ± 0.0012	2.623 ± 0.029	7.36 ± 0.09	805.3 ± 3.2
	0.4799 ± 0.0015	3.706 ± 0.032	7.20 ± 0.07	813.0 ± 3.2
	0.6217 ± 0.0019	4.833 ± 0.035	7.09 ± 0.06	820.2 ± 3.2
	0.9129 ± 0.0029*	7.172 ± 0.043	6.85 ± 0.05	836.5 ± 3.3
	1.1925 ± 0.0039*	9.511 ± 0.050	6.66 ± 0.05	850.6 ± 3.4



Tabelle C13: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von O<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{O_2}}{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{f_{O_2} / m_{O_2}}{\text{MPa}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}}{(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})}$
293.25 ± 0.1	0.06362 ± 0.00026	1.618 ± 0.019	25.1 ± 0.3	725.9 ± 3.7
	0.09961 ± 0.00034	2.563 ± 0.029	25.3 ± 0.3	726.8 ± 3.7
	0.13556 ± 0.00044	3.523 ± 0.031	25.4 ± 0.2	728.8 ± 3.7
	0.17874 ± 0.00056	4.692 ± 0.034	25.4 ± 0.2	729.8 ± 3.7
	0.23595 ± 0.00102	6.322 ± 0.046	25.7 ± 0.2	731.2 ± 3.7
	0.28916 ± 0.00114	7.877 ± 0.049	25.9 ± 0.2	732.5 ± 3.7
333.15 ± 0.1	0.05388 ± 0.00023	1.502 ± 0.019	27.7 ± 0.4	746.5 ± 3.8
	0.10779 ± 0.00036	3.031 ± 0.030	27.8 ± 0.3	747.9 ± 3.8
	0.16431 ± 0.00051	4.667 ± 0.034	28.0 ± 0.2	749.3 ± 3.8
	0.21729 ± 0.00093	6.273 ± 0.046	28.3 ± 0.2	750.1 ± 3.8
	0.26086 ± 0.00102	7.553 ± 0.048	28.3 ± 0.2	751.4 ± 3.8
	0.30504 ± 0.00113	8.998 ± 0.051	28.7 ± 0.2	752.7 ± 3.8
373.2 ± 0.1	0.04991 ± 0.00021	1.451 ± 0.019	29.0 ± 0.4	765.8 ± 3.8
	0.09934 ± 0.00033	2.915 ± 0.029	29.2 ± 0.3	770.1 ± 3.9
	0.14885 ± 0.00046	4.383 ± 0.033	29.3 ± 0.2	771.8 ± 3.9
	0.19867 ± 0.00085	5.908 ± 0.045	29.6 ± 0.3	772.5 ± 3.9
	0.25033 ± 0.00096	7.505 ± 0.048	29.8 ± 0.2	773.1 ± 3.9
	0.30139 ± 0.00108	9.104 ± 0.051	30.0 ± 0.2	774.8 ± 3.9
413.2 ± 0.1	0.02456 ± 0.00015	0.724 ± 0.017	29.5 ± 0.7	788.8 ± 3.9
	0.09139 ± 0.00030	2.716 ± 0.029	29.7 ± 0.3	791.2 ± 4.0
	0.14773 ± 0.00072	4.412 ± 0.041	29.9 ± 0.3	792.5 ± 4.0
	0.20434 ± 0.00083	6.129 ± 0.044	30.1 ± 0.2	791.9 ± 4.0

Tabelle C14: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CF<sub>4</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CF_4}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{f_{CF_4} / m_{CF_4}}{MPa/(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[hmim][Tf_2N]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.3 ± 0.1	0.05216* ± 0.00024	1.633 ± 0.027	29.36 ± 0.53	728.2 ± 2.8
	0.07506 ± 0.00029	2.346 ± 0.028	28.50 ± 0.39	728.4 ± 2.8
	0.10018 ± 0.00035	3.250 ± 0.030	28.56 ± 0.32	730.1 ± 2.8
	0.12130 ± 0.00040	4.116 ± 0.032	28.88 ± 0.28	731.7 ± 2.8
	0.14223 ± 0.00046	5.086 ± 0.033	29.30 ± 0.26	732.8 ± 2.8
	0.16303 ± 0.00051	6.123 ± 0.035	29.57 ± 0.25	732.6 ± 2.8
	0.18422 ± 0.00057	7.322 ± 0.037	29.91 ± 0.23	733.0 ± 2.7
	0.2182 ± 0.0010	9.582 ± 0.048	30.50 ± 0.30	
333.2 ± 0.1	0.03852* ± 0.00020	1.428 ± 0.019	35.84 ± 0.54	747.2 ± 2.9
	0.06679 ± 0.00026	2.508 ± 0.029	35.40 ± 0.46	748.8 ± 2.9
	0.09726 ± 0.00033	3.799 ± 0.032	35.76 ± 0.35	749.9 ± 2.9
	0.12902 ± 0.00041	5.323 ± 0.035	36.51 ± 0.30	751.7 ± 2.9
	0.15020 ± 0.00047	6.474 ± 0.037	37.22 ± 0.28	752.1 ± 2.9
	0.17170 ± 0.00053	7.695 ± 0.039	37.74 ± 0.26	752.7 ± 2.9
373.2 ± 0.1	0.02759* ± 0.00017	1.127 ± 0.019	40.21 ± 0.74	766.2 ± 3.0
	0.05197 ± 0.00021	2.131 ± 0.021	39.82 ± 0.44	766.6 ± 3.0
	0.07428 ± 0.00026	3.133 ± 0.030	40.42 ± 0.44	769.0 ± 3.0
	0.10707 ± 0.00035	4.668 ± 0.034	40.97 ± 0.35	771.6 ± 3.0
	0.14144 ± 0.00044	6.459 ± 0.038	42.01 ± 0.30	771.7 ± 3.0
	0.17609 ± 0.00065	8.386 ± 0.046	42.87 ± 0.31	772.8 ± 3.0
413.3 ± 0.1	0.02818 ± 0.00016	1.202 ± 0.019	42.27 ± 0.72	788.2 ± 3.1
	0.03942 ± 0.00018	1.693 ± 0.020	42.44 ± 0.54	787.1 ± 3.1
	0.04669 ± 0.00019	2.010 ± 0.021	42.43 ± 0.48	789.1 ± 3.1
	0.07052 ± 0.00025	3.117 ± 0.030	43.23 ± 0.46	790.0 ± 3.1
	0.10533 ± 0.00034	4.766 ± 0.034	43.79 ± 0.36	792.1 ± 3.1
	0.13924 ± 0.00043	6.451 ± 0.038	44.38 ± 0.31	793.1 ± 3.1
	0.18578 ± 0.00066	9.006 ± 0.048	45.81 ± 0.31	795.0 ± 3.1

Tabelle C15: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{CO_2}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{(f_{CO_2} / m_{CO_2})}{MPa / (mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[bmpy][Tf_2N]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.1 ± 0.1	0.2209 ± 0.0021	0.280 ± 0.015	1.249 ± 0.057	723.8 ± 2.3
	0.9469 ± 0.0058	1.147 ± 0.027	1.139 ± 0.021	753.7 ± 2.4
	1.1944 ± 0.0063	1.429 ± 0.028	1.107 ± 0.017	762.4 ± 2.4
	1.4784 ± 0.0069	1.741 ± 0.029	1.071 ± 0.013	774.5 ± 2.5
	1.7994 ± 0.0078	2.081 ± 0.030	1.032 ± 0.011	787.2 ± 2.5
	2.5122 ± 0.0097	2.807 ± 0.032	0.955 ± 0.008	808.8 ± 2.6
	3.7590 ± 0.0199	3.899 ± 0.045	0.829 ± 0.006	864.5 ± 2.9
333.1 ± 0.1	0.4691 ± 0.0017	1.163 ± 0.017	2.382 ± 0.027	754.9 ± 2.4
	0.7121 ± 0.0024	1.758 ± 0.018	2.322 ± 0.018	764.5 ± 2.4
	1.1408 ± 0.0041	2.788 ± 0.030	2.215 ± 0.018	782.2 ± 2.5
	1.6609 ± 0.0057	4.010 ± 0.034	2.092 ± 0.013	803.1 ± 2.6
	2.2630 ± 0.0076	5.398 ± 0.039	1.960 ± 0.010	828.9 ± 2.7
	3.1107 ± 0.0110	7.258 ± 0.048	1.780 ± 0.008	861.7 ± 2.8
	4.4339 ± 0.0135	10.813 ± 0.069	1.593 ± 0.007	915.7 ± 3.0
373.2 ± 0.1	0.3917 ± 0.0014	1.594 ± 0.018	3.921 ± 0.034	770.9 ± 2.4
	0.5722 ± 0.0019	2.359 ± 0.020	3.900 ± 0.025	778.6 ± 2.5
	0.9573 ± 0.0035	3.924 ± 0.034	3.737 ± 0.023	795.7 ± 2.5
	1.3415 ± 0.0046	5.505 ± 0.039	3.602 ± 0.018	810.7 ± 2.6
	1.7820 ± 0.0060	7.322 ± 0.045	3.450 ± 0.015	829.5 ± 2.7
	2.3670 ± 0.0100	9.718 ± 0.061	3.250 ± 0.015	852.3 ± 2.8
413.2 ± 0.1	0.3270 ± 0.0012	1.934 ± 0.019	5.733 ± 0.043	786.8 ± 2.5
	0.6184 ± 0.0021	3.665 ± 0.032	5.588 ± 0.036	799.6 ± 2.5
	0.8489 ± 0.0031	5.047 ± 0.038	5.483 ± 0.029	809.2 ± 2.6
	1.0991 ± 0.0038	6.553 ± 0.042	5.368 ± 0.025	820.3 ± 2.6
	1.3635 ± 0.0046	8.160 ± 0.047	5.252 ± 0.022	832.5 ± 2.7
	1.6460 ± 0.0055	9.916 ± 0.052	5.143 ± 0.020	844.8 ± 2.7

Tabelle C16: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]

$\frac{T}{K}$	$\frac{m_{H_2}}{(mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{(f_{H_2} / m_{H_2})}{MPa / (mol \cdot kg^{-1})}$	$\frac{V / \tilde{m}_{[bmpy][Tf_2N]}}{(cm^3 \cdot kg^{-1})}$
293.2 ± 0.1	0.01622 ± 0.00009	1.472 ± 0.026	91.6 ± 1.2	713.7 ± 2.2
	0.03101 ± 0.00012	2.859 ± 0.036	93.7 ± 0.9	713.4 ± 2.2
	0.05189 ± 0.00018	4.772 ± 0.041	94.6 ± 0.6	712.6 ± 2.2
	0.07175 ± 0.00024	6.639 ± 0.047	96.2 ± 0.5	712.7 ± 2.2
	0.08450 ± 0.00032	7.834 ± 0.054	97.1 ± 0.5	712.4 ± 2.2
	0.09612 ± 0.00035	8.945 ± 0.057	98.1 ± 0.4	713.1 ± 2.2
333.1 ± 0.1	0.01866 ± 0.00009	1.443 ± 0.024	78.0 ± 1.0	732.0 ± 2.3
	0.03649 ± 0.00013	2.826 ± 0.035	78.6 ± 0.7	732.2 ± 2.3
	0.05189 ± 0.00018	4.032 ± 0.039	79.4 ± 0.6	731.4 ± 2.3
	0.06762 ± 0.00022	5.240 ± 0.042	79.7 ± 0.5	732.0 ± 2.3
	0.08768 ± 0.00032	6.889 ± 0.049	81.6 ± 0.4	731.3 ± 2.3
	0.10679 ± 0.00037	8.408 ± 0.054	82.4 ± 0.4	731.0 ± 2.3
373.1 ± 0.1	0.02086 ± 0.00009	1.384 ± 0.023	66.8 ± 0.9	750.6 ± 2.4
	0.04051 ± 0.00014	2.707 ± 0.034	67.8 ± 0.7	750.9 ± 2.4
	0.06041 ± 0.00020	4.038 ± 0.038	68.2 ± 0.5	750.1 ± 2.4
	0.08150 ± 0.00030	5.465 ± 0.045	68.9 ± 0.4	750.6 ± 2.4
	0.10251 ± 0.00035	6.913 ± 0.048	69.8 ± 0.3	750.3 ± 2.4
	0.12337 ± 0.00042	8.325 ± 0.052	70.4 ± 0.3	750.6 ± 2.4
413.2 ± 0.1	0.02312 ± 0.00009	1.365 ± 0.023	59.4 ± 0.8	769.4 ± 2.4
	0.04581 ± 0.00016	2.708 ± 0.034	59.9 ± 0.6	769.2 ± 2.4
	0.06721 ± 0.00025	3.955 ± 0.040	59.9 ± 0.4	769.6 ± 2.4
	0.09399 ± 0.00033	5.517 ± 0.044	60.2 ± 0.3	769.7 ± 2.4
	0.11773 ± 0.00040	6.972 ± 0.048	61.2 ± 0.3	769.5 ± 2.4
	0.13939 ± 0.00046	8.272 ± 0.052	61.7 ± 0.3	769.9 ± 2.4

Tabelle C17: Henrysche Konstanten  $k_{H,i}(T)$  und partielle molare Volumina in unendlicher Verdünnung  $v_{i,[bmim][PF_6]}^\infty$  von verschiedenen Gasen in  $[bmim][PF_6]$ :

i	T / K	$k_{H,i}(T)$	$v_{i,[bmim][PF_6]}^\infty / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	
			aus Gaslöslichkeitsmessungen ( $\beta_{i,i}^{(0)} = \mu_{i,i,i} = 0$ )	aus volumetrischen Daten
$\text{H}_2$	313.05	$118.0 \pm 1.3$	$13.7 \pm 10.0$	
	333.15	$104.5 \pm 1.1$	$13.7 \pm 10.0$	
	353.10	$95.0 \pm 1.1$	$13.7 \pm 10.0$	
	373.15	$86.9 \pm 1.1$	$13.7 \pm 10.0$	
$\text{O}_2$	293.2	$51.1 \pm 0.7$	$13.3 \pm 10.0$	
	313.15	$51.3 \pm 0.5$	$19.3 \pm 10.0$	
	333.15	$51.1 \pm 0.6$	$22.0 \pm 10.0$	
	353.2	$50.9 \pm 0.6$	$21.1 \pm 10.0$	
	373.1	$50.3 \pm 0.6$	$16.9 \pm 10.0$	

Tabelle C18: Henrysche Konstanten  $k_{H,i}(T)$  und partielle molare Volumina in unendlicher Verdünnung  $V_{i,[bmim][CH_3SO_4]}^\infty$  von verschiedenen Gasen in  $[bmim][CH_3SO_4]$ :

i	T / K	$k_{H,i}(T)$	$V_{i,[bmim][CH_3SO_4]}^\infty / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	
			aus Gaslöslichkeitsmessungen ( $\beta_{i,i}^{(0)} = \mu_{i,i,i} = 0$ )	aus volumetrischen Daten
CO <sub>2</sub>	293.2	$1.87 \pm 0.03$		$37.1 \pm 2.6$
	313.3	$2.65 \pm 0.02$		$37.2 \pm 2.2$
	333.1	$3.51 \pm 0.05$		$37.4 \pm 2.3$
	353.1	$4.62 \pm 0.06$		$37.4 \pm 2.5$
	373.1	$5.87 \pm 0.09$		$37.5 \pm 2.5$
	393.1	$7.12 \pm 0.07$		$37.7 \pm 3.4$
	413.1	$8.41 \pm 0.08$		$37.8 \pm 3.2$
Xe	293.1	$7.46 \pm 0.13$		$40.8 \pm 8.2$
	333.2	$10.41 \pm 0.12$		$42.8 \pm 6.4$
	373.2	$13.02 \pm 0.14$		$44.0 \pm 8.8$
	413.2	$15.90 \pm 0.16$		$45.3 \pm 9.0$
CH <sub>4</sub>	293.2	$34.5 \pm 0.5$	$30.1 \pm 10.0$	
	333.2	$38.8 \pm 0.5$	$27.2 \pm 10.0$	
	373.2	$42.7 \pm 0.5$	$23.5 \pm 10.0$	
	413.2	$44.1 \pm 0.5$	$19.7 \pm 10.0$	
CO	293.2	$93.5 \pm 1.0$	$16.5 \pm 10.0$	
	333.2	$88.8 \pm 0.9$	$25.5 \pm 10.0$	
	373.2	$84.0 \pm 0.8$	$31.8 \pm 10.0$	
	413.3	$79.0 \pm 0.7$	$35.7 \pm 10.0$	
H <sub>2</sub>	293.3	$168.4 \pm 1.7$	$18.1 \pm 10.0$	
	333.2	$131.8 \pm 1.3$	$28.7 \pm 10.0$	
	373.1	$109.1 \pm 1.1$	$30.7 \pm 10.0$	
	413.2	$92.6 \pm 1.0$	$23.8 \pm 10.0$	

Tabelle C19: Henrysche Konstanten  $k_{H,i}(T)$  und partielle molare Volumina in unendlicher Verdünnung  $V_{i,[hmim][Tf_2N]}^\infty$  von verschiedenen Gasen in  $[hmim][Tf_2N]$ :

i	T / K	$k_{H,i}(T)$	$V_{i,[hmim][Tf_2N]}^\infty / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	
			aus Gaslöslichkeitsmessungen ( $\beta_{i,i}^{(0)} = \mu_{i,i} = 0$ )	aus volumetrischen Daten
CO <sub>2</sub>	293.2	$1.24 \pm 0.02$		$39.4 \pm 1.3$
	333.2	$2.36 \pm 0.03$		$41.8 \pm 0.8$
	373.2	$3.83 \pm 0.05$		$43.9 \pm 0.9$
	413.2	$5.47 \pm 0.08$		$44.0 \pm 1.0$
Xe	293.3	$2.87 \pm 0.03$		$50.1 \pm 1.5$
	333.3	$4.42 \pm 0.04$		$51.0 \pm 1.8$
	373.2	$6.10 \pm 0.06$		$52.2 \pm 1.9$
	413.3	$7.71 \pm 0.07$		$52.8 \pm 1.5$
CH <sub>4</sub>	293.3	$13.80 \pm 0.19$		$35.8 \pm 5.0$
	333.2	$16.90 \pm 0.20$		$35.9 \pm 7.1$
	373.3	$19.29 \pm 0.21$		$35.9 \pm 6.1$
	413.3	$20.80 \pm 0.23$		$35.8 \pm 4.8$
CF <sub>4</sub>	293.3	$27.74 \pm 0.37$	$25.0 \pm 10.0$	
	333.3	$34.10 \pm 0.34$	$35.2 \pm 10.0$	
	373.2	$38.82 \pm 0.37$	$38.6 \pm 10.0$	
	413.3	$41.67 \pm 0.49$	$35.1 \pm 10.0$	
H <sub>2</sub>	293.2	$86.3 \pm 0.7$	$11.6 \pm 10.0$	
	333.2	$70.1 \pm 0.6$	$14.6 \pm 10.0$	
	373.2	$60.3 \pm 0.5$	$17.7 \pm 10.0$	
	413.2	$52.9 \pm 0.45$	$20.7 \pm 10.0$	
CO	293.3	$31.93 \pm 0.32$	$9.1 \pm 10.0$	
	333.2	$33.55 \pm 0.32$	$16.2 \pm 10.0$	
	373.25	$34.67 \pm 0.38$	$20.3 \pm 10.0$	
	413.15	$34.40 \pm 0.34$	$21.4 \pm 10.0$	
O <sub>2</sub>	293.25	$24.96 \pm 0.28$	$12.7 \pm 10.0$	
	333.15	$27.47 \pm 0.29$	$12.7 \pm 10.0$	
	373.2	$28.84 \pm 0.31$	$12.7 \pm 10.0$	
	413.2	$29.42 \pm 0.37$	$12.7 \pm 10.0$	

## Experimentelle Ergebnisse und tabellarischer Vergleich

Tabelle C20: Henrysche Konstanten  $k_{H,i}(T)$  und partielle molare Volumina in unendlicher Verdünnung  $V_{i,[bmpy][Tf_2N]}^\infty$  von verschiedenen Gasen in  $[bmpy][Tf_2N]$ :

i	T / K	$k_{H,i}(T)$	$V_{i,[bmpy][Tf_2N]}^\infty / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	
			aus Gaslöslichkeitsmessungen ( $\beta_{i,i}^{(0)} = \mu_{i,i} = 0$ )	aus volumetrischen Daten
CO <sub>2</sub>	293.1	$1.27 \pm 0.02$		$38.9 \pm 1.0$
	333.1	$2.50 \pm 0.01$		$40.5 \pm 1.0$
	373.2	$4.08 \pm 0.02$		$42.1 \pm 1.5$
	413.2	$5.86 \pm 0.03$		$43.7 \pm 2.0$
H <sub>2</sub>	293.2	$90.8 \pm 1.2$	$20.8 \pm 10.0$	
	333.1	$76.8 \pm 1.0$	$20.8 \pm 10.0$	
	373.1	$66.2 \pm 0.9$	$20.8 \pm 10.0$	
	413.2	$58.9 \pm 0.8$	$20.8 \pm 10.0$	

Tabelle C21: Henrysche Konstanten (bezogen auf die Molalitätsskala und bei p=0) für die Löslichkeit verschiedener Gase in vier ionischen Flüssigkeiten:

$$\ln(k_{H,i}(T) / \text{MPa}) = a_h + b_h / (T / \text{K}) + c_h (T / \text{K}) / 100$$

IL	i	$a_h$	$b_h$	$c_h$
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	CO <sub>2</sub>	7.3141	-1838.8	-0.2809
	Xe	6.3357	-1321.4	-0.2650
	CH <sub>4</sub>	6.4929	-835,9	-0.3471
	CF <sub>4</sub>	7.5370	-893.8	-0.3977
	H <sub>2</sub>	2.7778	492.0	–
	CO	5.3954	-364.2	-0.2356
	O <sub>2</sub>	5.7618	-505.1	-0.2802
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	CO	4.0770	-19.4	–
	H <sub>2</sub>	2.8785	591.4	–
	O <sub>2</sub>	3.8680	20.8	–
[bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	CO <sub>2</sub>	7.2738	-1775	-0.2033
	CH <sub>4</sub>	6.2160	-564.5	-0.2566
	Xe	5.5906	-928	-0.1410
	CO	5.3377	-66.85	-0.1952
	H <sub>2</sub>	3.0740	602	–
[bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	CO <sub>2</sub>	8.5128	-2057	-0.4274
	H <sub>2</sub>	3.5746	343	-0.0800



Tabelle C22:  
 Korrelationsergebnisse für die partiellen molaren Volumina in unendlicher Verdünnung  
 $v_{i,IL}^{\infty}(T)/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = a_v + b_v (T / (100 \text{ K})) + c_v (T / (100 \text{ K}))^2$   
 und für die Wechselwirkungsparameter  $X$  ( $X = \beta_{i,i}^{(0)}$  und  $\mu_{i,i,i}$ )  
 $X = a_x + b_x / (T / \text{K})$ .

IL	i	$v_{i,IL}^{\infty}$			$\beta_{i,i}^{(0)}$		$\mu_{i,i,i}$	
		$a_v$	$b_v$	$c_v$	$a_\beta$	$b_\beta$	$a_\mu$	$b_\mu$
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	CO <sub>2</sub>	0	20.32	-2.343	-0.1321	17.705	0.0104	-2.962
	Xe	43.31	2.30	-0.2650	-0.1333	0.854	0.0123	-2.311
	CH <sub>4</sub>	35.85	0	0	-0.0744	-9.705	–	–
	CF <sub>4</sub>	-261.4	161	-21.6	–	–	–	–
	H <sub>2</sub>	-10.7	7.6	–	–	–	–	–
	CO	-136	77.3	-9.49	–	–	–	–
	O <sub>2</sub>	12.7	–	–	–	–	–	–
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	CO	3.8	5.6	–	–	–	–	–
	H <sub>2</sub>	13.7	–	–	–	–	–	–
	O <sub>2</sub>	-472.8	292.5	-43.22	–	–	–	–
[bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	CO <sub>2</sub>	35.5	0.55	–	-0.1121	-8.636	–	–
	Xe	30.3	3.70	–	-0.1195	-5.671	–	–
	CH <sub>4</sub>	58.2	-9.31	–	–	–	–	–
	CO	-125.0	71.4	-7.87	–	–	–	–
	H <sub>2</sub>	-329.0	199.0	-27.5	–	–	–	–
[bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	CO <sub>2</sub>	27.183	4.0	–	-0.1127	14.41	–	–
	H <sub>2</sub>	21	–	–	–	–	–	–

## D Abbildungen

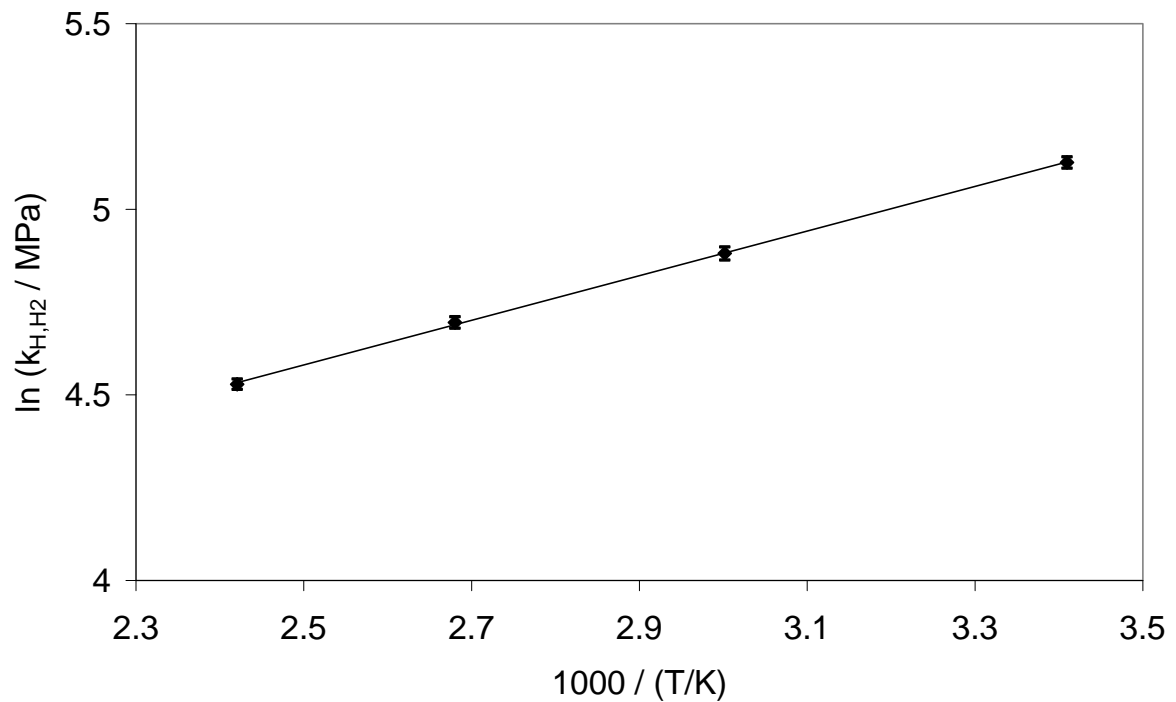


Abb. D1:  $\text{H}_2$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ : Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H},\text{H}_2}(T)$  von der Temperatur

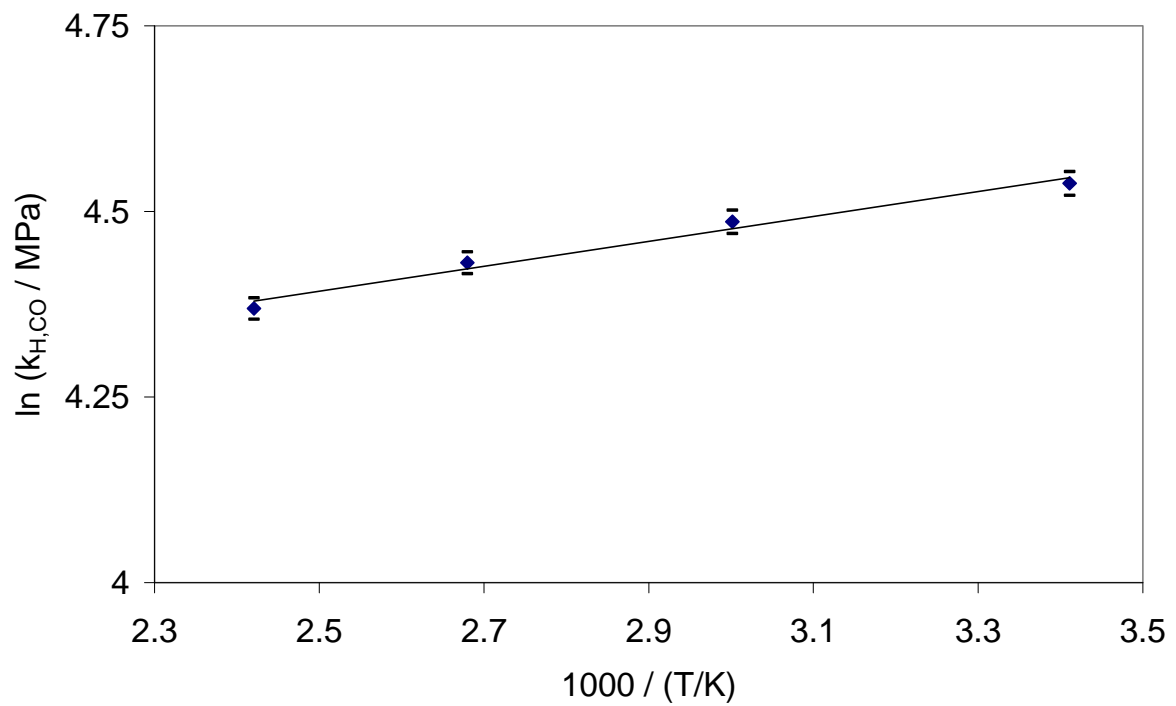


Abb. D2:  $\text{CO}$  in  $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ : Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{\text{H},\text{CO}}(T)$  von der Temperatur

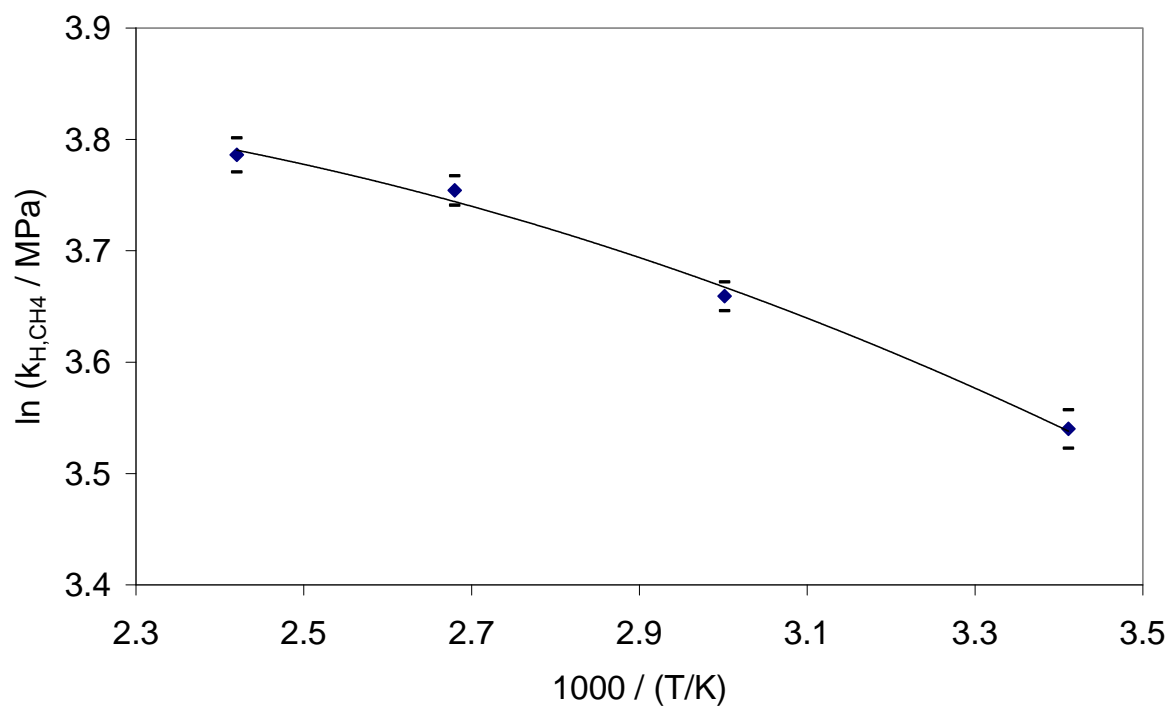


Abb. D3: CH<sub>4</sub> in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,CH_4}(T)$  von der Temperatur

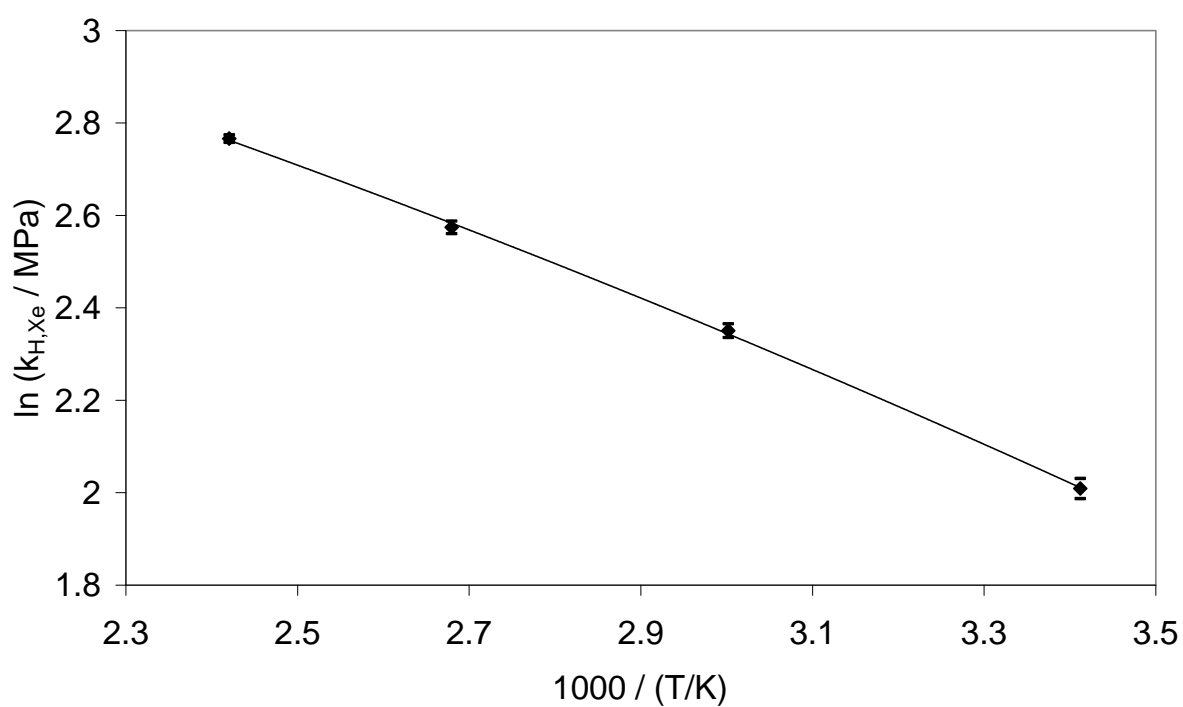


Abb. D4: Xe in [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,Xe}(T)$  von der Temperatur

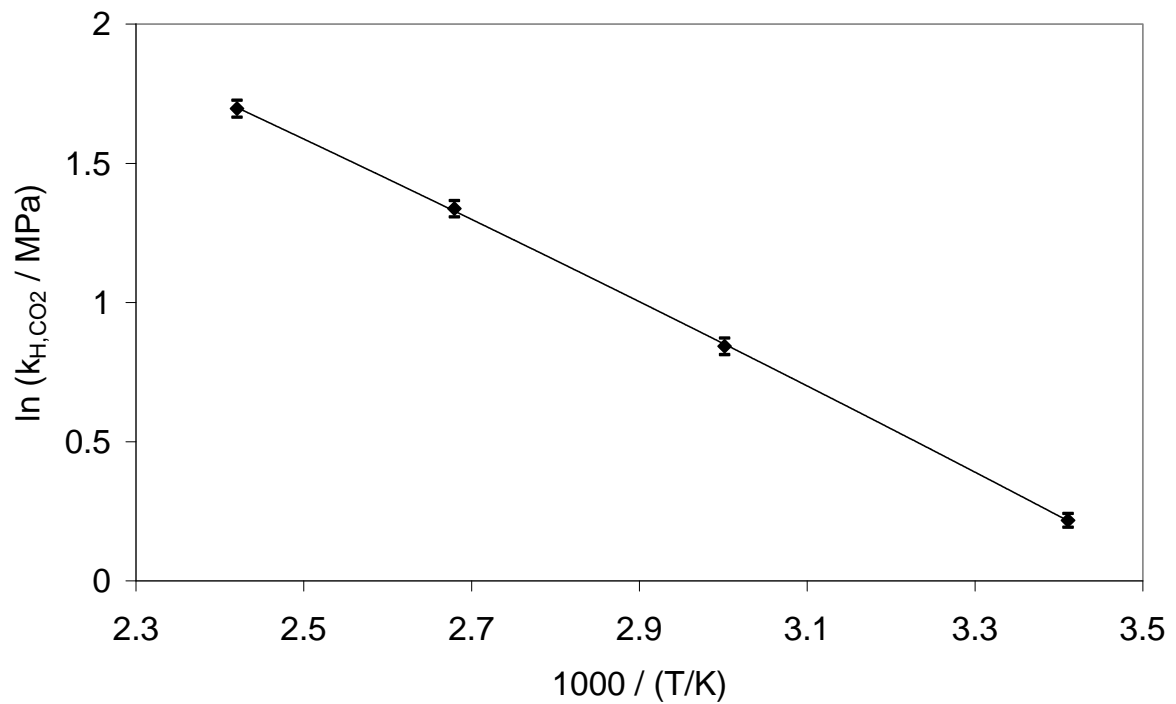


Abb. D5: CO<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,CO_2}(T)$  von der Temperatur

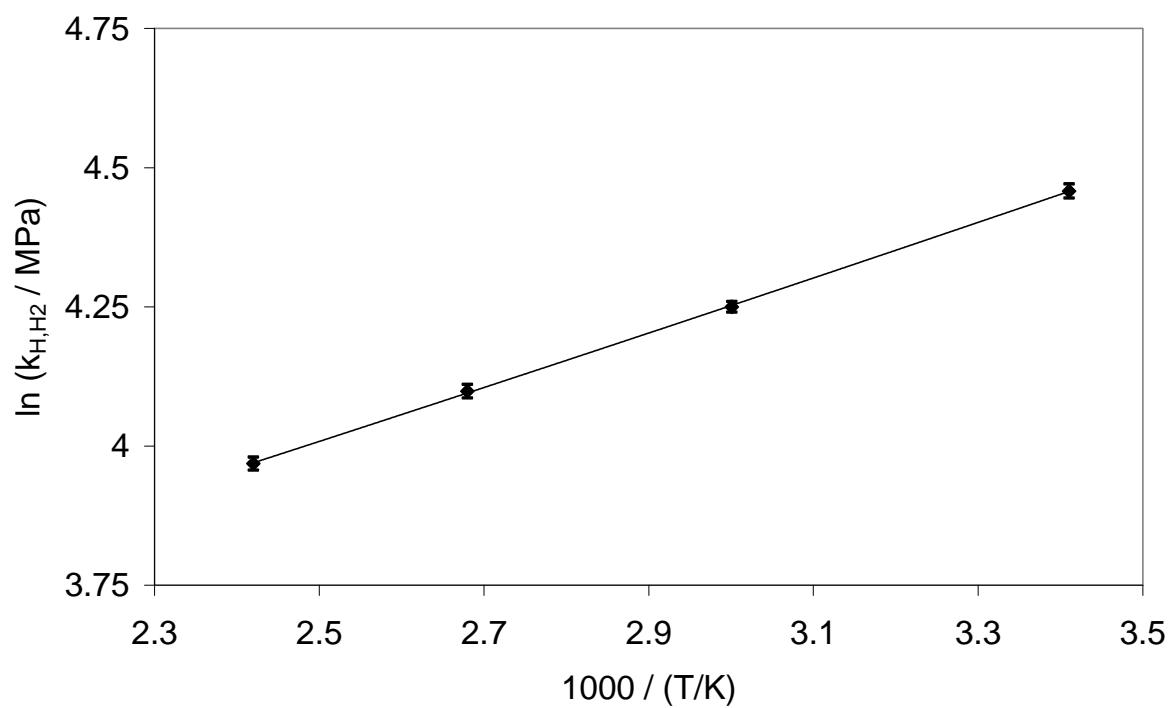


Abb. D6: H<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,H_2}(T)$  von der Temperatur

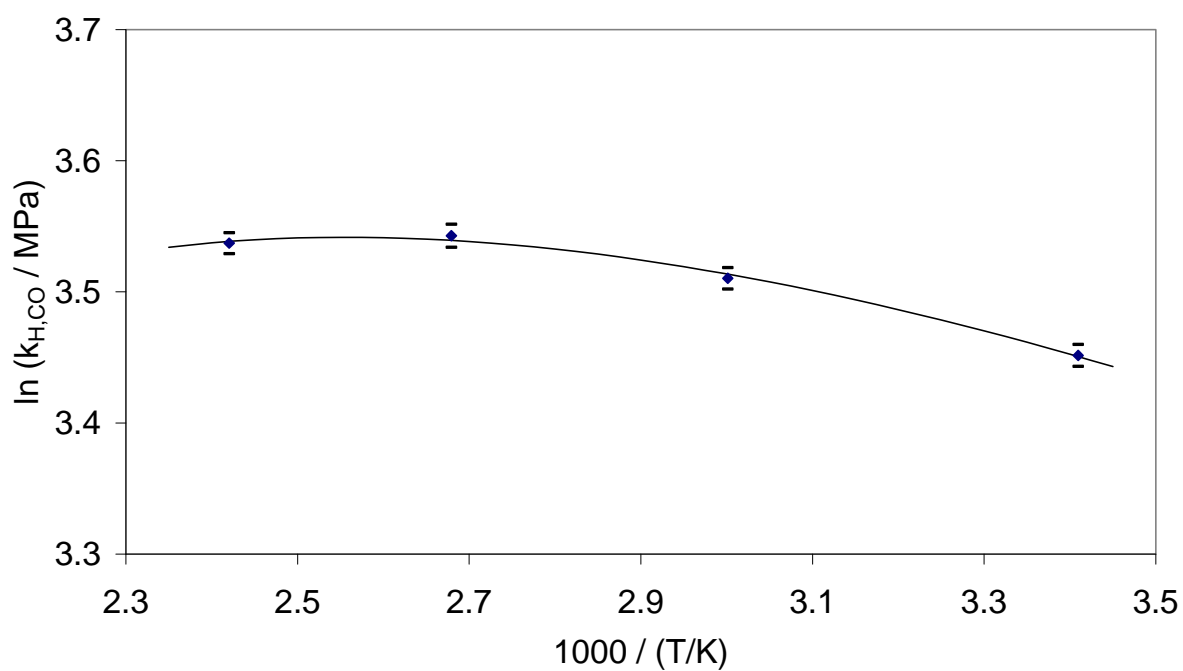


Abb. D7: CO in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,CO}(T)$  von der Temperatur

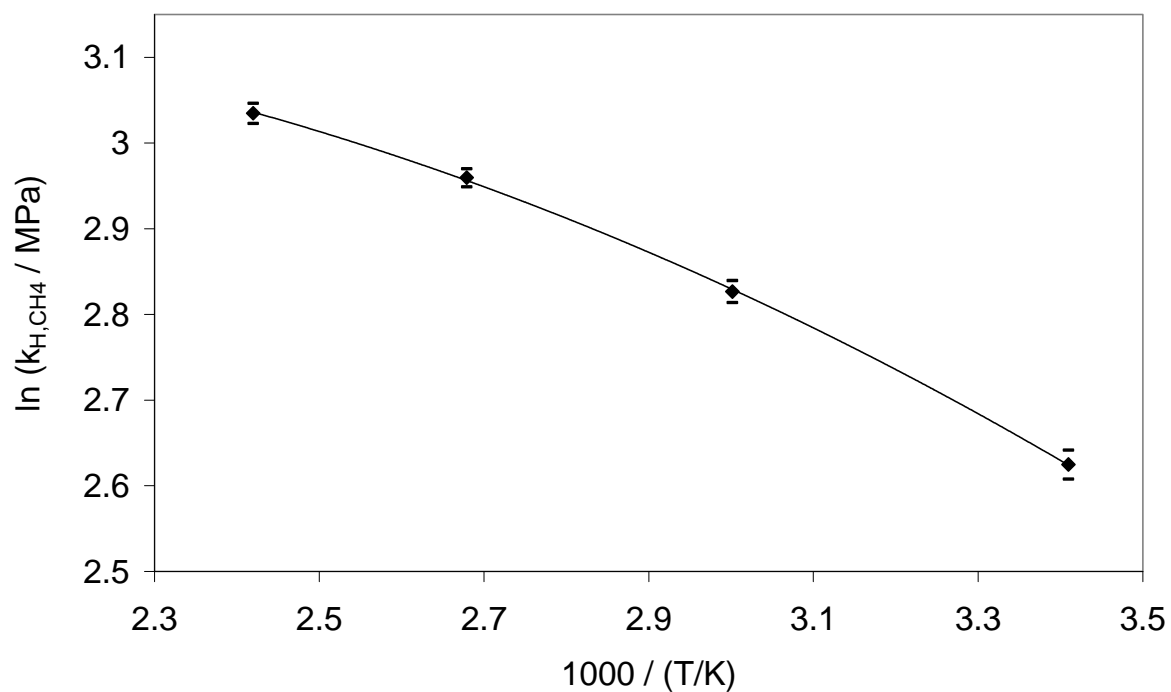


Abb. D8: CH<sub>4</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,CH_4}(T)$  von der Temperatur

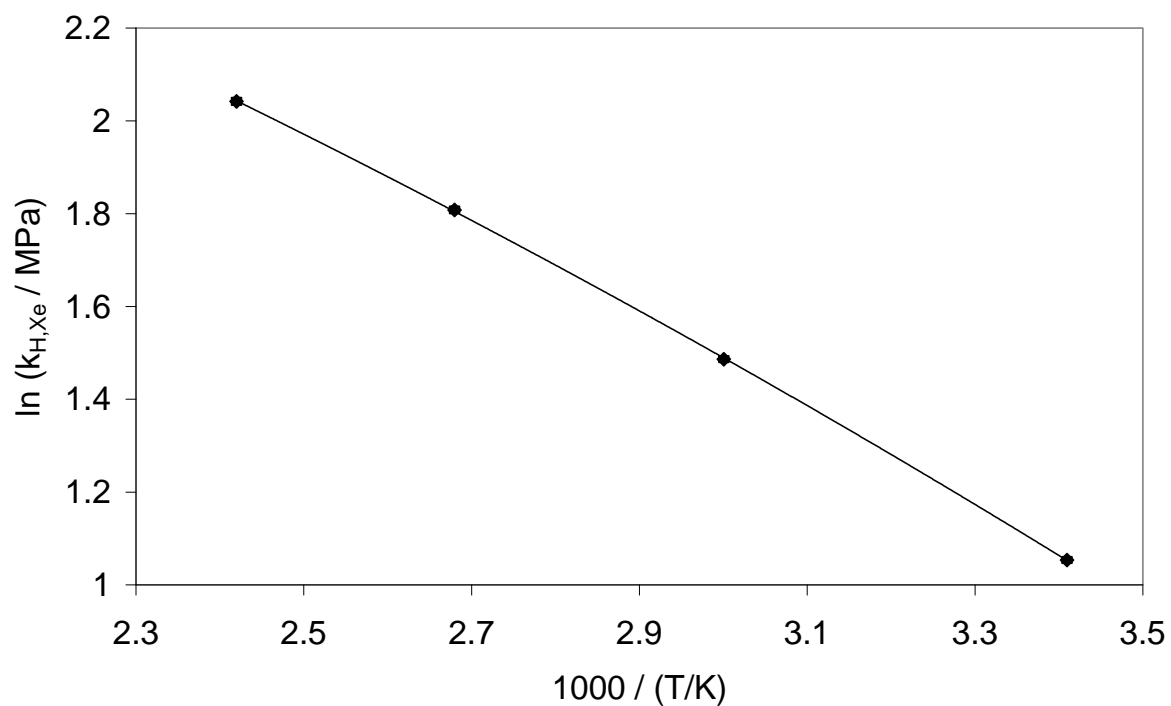


Abb. D9: Xe in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,Xe}(T)$  von der Temperatur

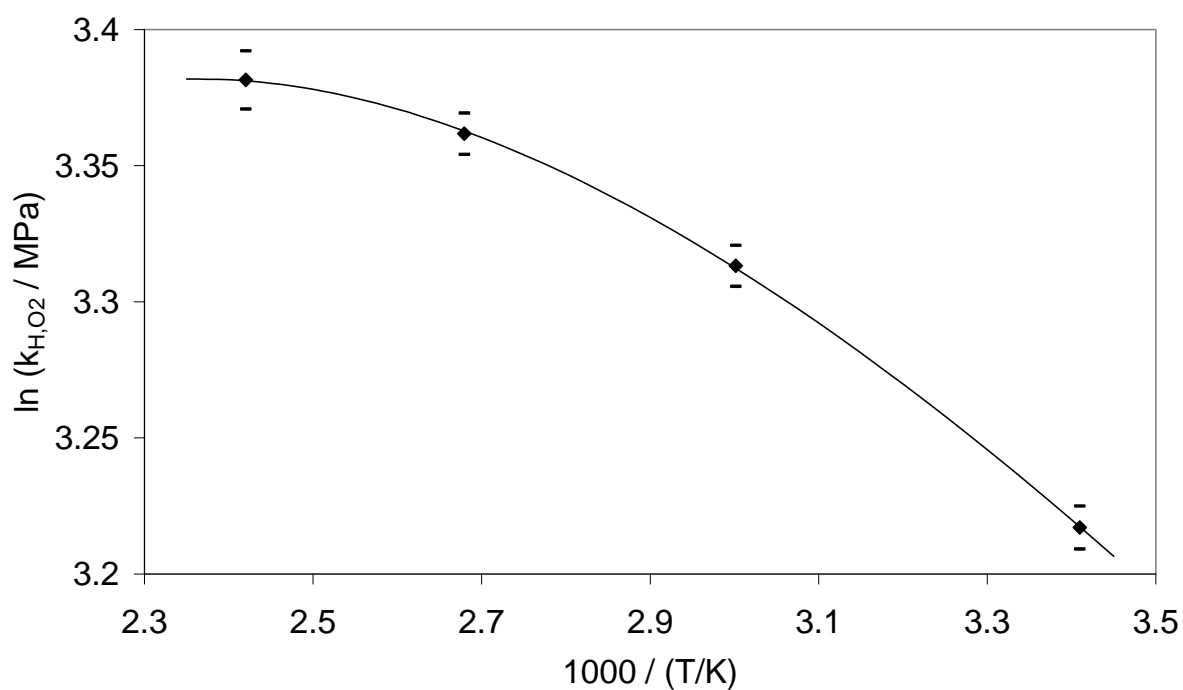


Abb. D10: O<sub>2</sub> in [hmim][Tf<sub>2</sub>N]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,O_2}(T)$  von der Temperatur

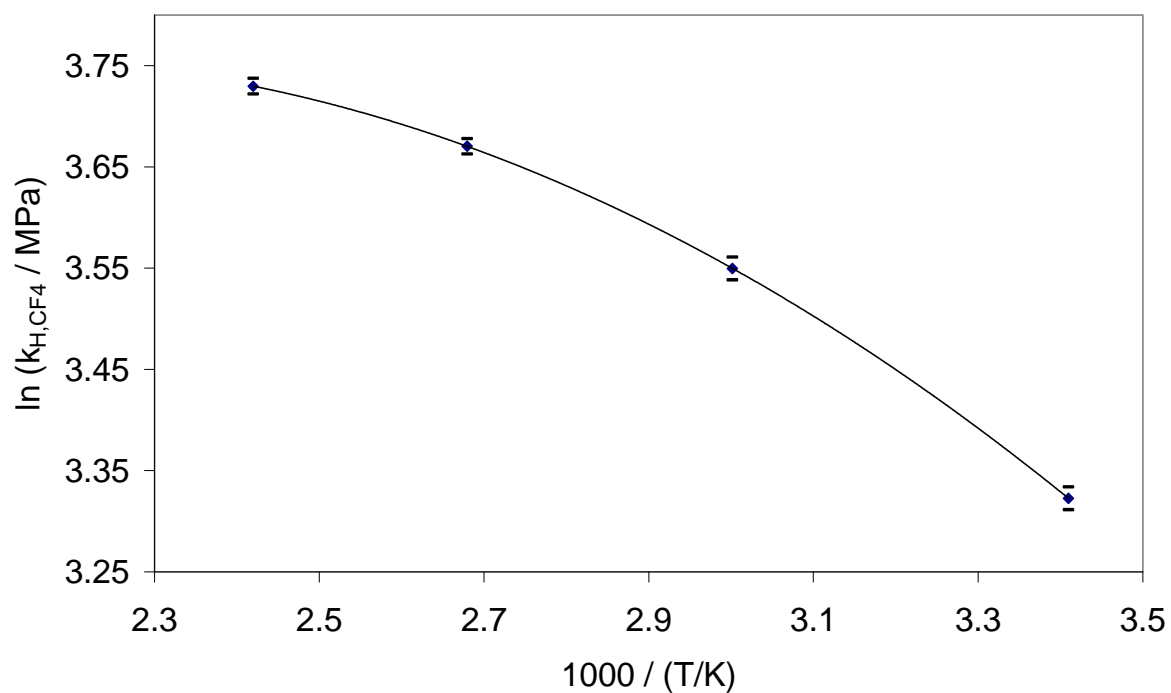


Abb. D11:  $\text{CF}_4$  in  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ : Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,\text{CF}_4}(T)$  von der Temperatur

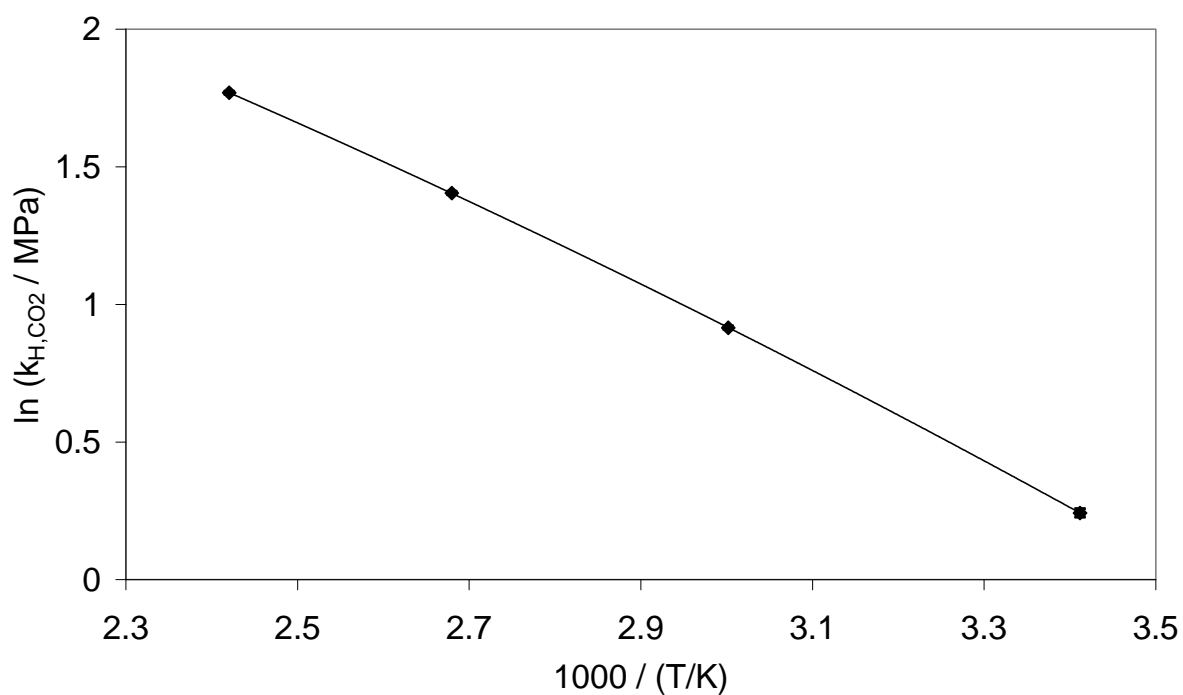


Abb. D12:  $\text{CO}_2$  in  $[\text{bmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ : Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,\text{CO}_2}(T)$  von der Temperatur

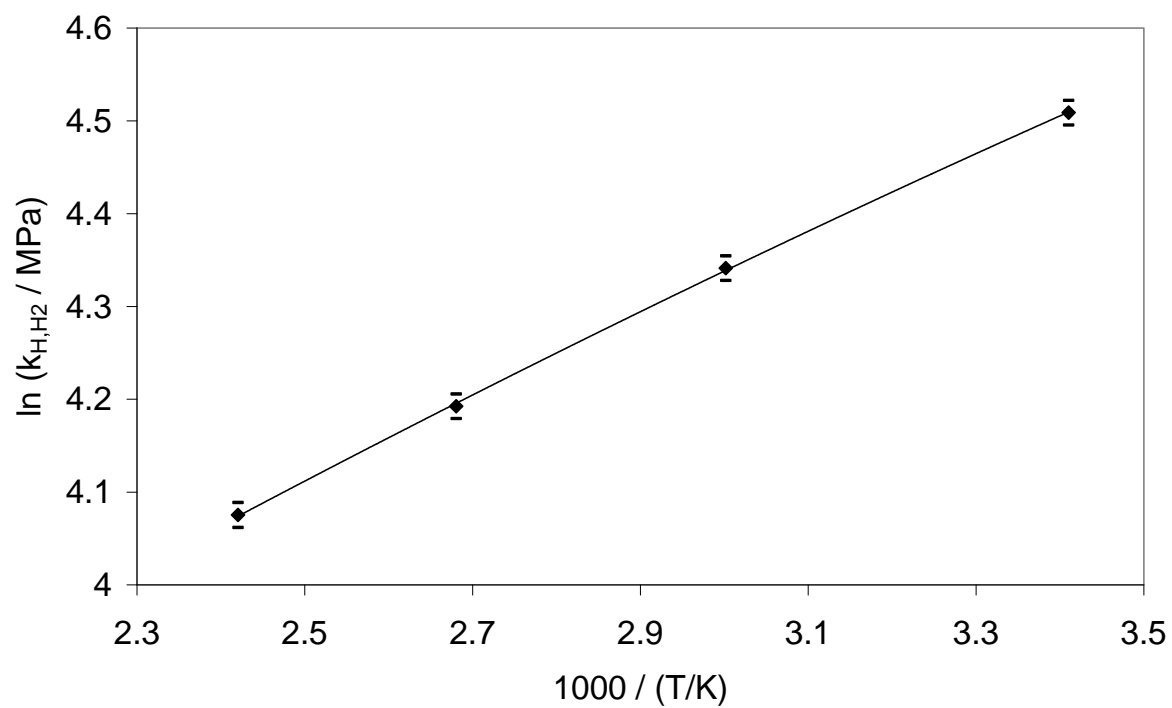


Abb. D13:  $\text{H}_2$  in [bmpy][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ]: Abhängigkeit der Henryschen Konstanten  $k_{H,H_2}(T)$  von der Temperatur



## E Liste der Studien- und Diplomarbeiten

## Diplomarbeit:

1. Iris Geib „Experimentelle Untersuchungen zur Gaslöslichkeit in den ionischen Flüssigkeiten [bmpy][Tf<sub>2</sub>N] und [hmim][Tf<sub>2</sub>N]“, 2007, Technische Universität Kaiserslautern.

## Studienarbeit:

1. Liang Shen „Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Methan in ionischen Flüssigkeiten [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] und [hmim][Tf<sub>2</sub>N]“, 2006, Technische Universität Kaiserslautern.
2. Christian Drumm „Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlenmonoxid in der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>]“, 2004, Technische Universität Kaiserslautern.

F Liste der Veröffentlichungen

1. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer,  
J. Chem. Eng. Data 55, 165–172, 2010.  
Solubility of the single gases carbon dioxide and hydrogen in the ionic liquid [bmpy][Tf<sub>2</sub>N]
2. J. Kumelań, D. Tuma, G. Maurer,  
Fluid Phase Equilibria 275, 132–144, 2009  
Partial molar volumes of selected gases in some ionic liquids
3. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer,  
J. Chem. Eng. Data 54, 966–971, 2009.  
Solubility of the single gases carbon monoxide and oxygen in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]
4. J. Kumelań, D. Tuma, S. P. Verevkin, G. Maurer,  
J. Chem. Eng. Data 53, 2844–2850, 2008.  
Solubility of hydrogen in the cyclic alkylene ester 1,2-butylene carbonate
5. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, A. Yokozeki, M. B. Shiflett,  
G. Maurer,  
J. Phys. Chem. B 112 (10), 3040–3047, 2008.  
Solubility of tetrafluoromethane in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]
6. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer,  
Ind. Eng. Chem. Res. 46 (24) 8236–8240, 2007.  
Solubility of the single gases methane and xenon in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]
7. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer,  
J. Chem. Eng. Data 52 (6), 2319–2324, 2007.  
Solubility of the single gases methane and xenon in the ionic liquid [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]
8. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer,  
Fluid Phase Equilibria 260 (1), 3–8, 2007.  
Solubility of the single gases H<sub>2</sub> and CO in the ionic liquid [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]
9. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, I. Urukova, D. Tuma, G. Maurer,  
J. Chem. Thermodynamics 37 (6), 595–602, 2005; 39 (2), 335, 2007.  
Solubility of oxygen in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]: Experimental and molecular simulation results
10. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer,  
J. Chem. Thermodynamics 38 (11), 1396–1401, 2006.  
Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]
11. J. Kumelań, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer,  
J. Chem. Eng. Data 51 (4), 1802–1807, 2006.  
Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquids [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] and [bmim][PF<sub>6</sub>]

12. J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer, J. Chem. Eng. Data 51 (4), 1364–1367, 2006.  
Solubility of H<sub>2</sub> in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]
13. J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer, J. Chem. Eng. Data 51 (1), 11–14, 2006.  
Solubility of H<sub>2</sub> in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]
14. J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria 228–229, 207–211, 2005.  
Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]

#### Vorträge auf Konferenzen:

1. J. Kumelan (Vortragender), D. Tuma, Á. Pérez-Salado Kamps, G. Maurer: Vortrag anlässlich des Thermodynamik-Kolloquiums der VDI-Gesellschaft Energietechnik, Rostock, 08.–10.10. 2007.  
Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten
2. J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma (Vortragender), I. Urukova, J. Vorholz, G. Maurer: Vortrag anlässlich des VDI-Thermodynamik-Kolloquiums 2005, Frankfurt am Main, 06.–07.10. 2005.  
Löslichkeit einiger Gase in ionischen Flüssigkeiten: Experimentelle Untersuchungen und Vorhersagen durch molekulare Simulation

#### Konferenzbeiträge und kurze Mitteilungen:

1. J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer, in: Book of Abstracts, 1<sup>st</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL), Salzburg, Austria, 19.–22.06. 2005, p. 148.  
Gas solubility in imidazolium-based ionic liquids at elevated pressures up to 10 MPa

#### Posterpräsentationen:

1. J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer: Poster anlässlich des 1<sup>st</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL), Salzburg, Österreich, 19.–22.06. 2005.  
Gas solubility in imidazolium-based ionic liquids at elevated pressures up to 10 MPa
2. J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer: Poster anlässlich der 10<sup>th</sup> International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, Snowbird, Utah, USA, 16.–21.05. 2004.  
Gas solubility in ionic liquids
3. J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer: Poster anlässlich der internen Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses „Fluidverfahrenstechnik“ und des DECHEMA/GVC-Arbeitsausschusses „Adsorption“, Leipzig, 31.03.–03.04. 2004.  
Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]

## Literaturverzeichnis

Aki, S. N. V. K.; Mellein, B. R.; Saurer, E. M.; Brennecke, J. F. High-pressure behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 2004, *108*, 20355–20365.

Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids. *Acc. Chem. Res.* 2007, *40*, 1208–1216.

Anderson, J. L.; Anthony, J. L.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Gas solubilities in ionic liquids, in: Wasserscheid, P; Welton, T (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition*, pp. 103–129; Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Measurement of SO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 15059–15062.

Anthony, J. L.; Anderson, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Anion effects on gas solubility in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 2005, *109*, 6366–6374.

Anthony, J. L.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Phase equilibria of gases and liquids with 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, in: Rogers, R. D.; Seddon, K. R. (Eds.). *Ionic Liquids as Green Solvents. Progress and Prospects*. ACS Symp. Series 856, pp. 110–120, 2003, American Chemical Society, Washington DC.

Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106*, 7315–7320.

Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water, *J. Phys. Chem. B* 2001, *105*, 10942–10949.

Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

Baltus, R. E.; Culbertson, B. H.; Dai, S.; Luo, H.; DePaoli, D. W. Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with a quartz crystal microbalance. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 721–727.

Berger, A.; de Souza, R. F.; Delgado, M. R.; Dupont, J. Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: hydrogen concentration effects on enantioselectivity. *Tetrahedron: Asymmetry* 2001, 12, 1825–1828.

Beutier, D.; Renon, H. Gas solubilities near the solvent critical point. *AIChE J.* 1978, 24, 1122–1125.

Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO<sub>2</sub> systems. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 2437–2444.

Blanke, W. *Eine neue Temperaturskala – Die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90)*. *PTB-Mitt.* 1989, 99, 411–418.

Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J.. Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5300–5308.

Camper D.; Scovazzo P.; Koval C.; Noble R.; Gas Solubilities in Room-Temperature Ionic Liquids *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 3049-3054

Camper, D.; Bara, J.; Koval, C.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 6279–6283.

Coon, J. E.; Gupta, S.; McLaughlin, E. Isothermal-isobaric molecular dynamics simulation of diatomic liquids and their mixtures. *Chem. Phys.* 1987, 113, 43–52.

Costa Gomes, M. Low-pressure solubility and thermodynamics of solvation of carbon dioxide, ethane, and hydrogen in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide between temperatures of 283 K and 343 K, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 472–475.

de Leeuw, S. W.; Perram, J. W.; Smith, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1980, 373, 27–56.

Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ohlin, A.; Vallance, J.; Welton, T. Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation. *Chem. Commun.* 2003, 2418–2419.

Fedicheva, N. „Experimentelle Untersuchungen zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht in wässrigen salzhaltigen Lösungen von Polymeren auf Basis von Vinylpyrrolidon und 3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazoliummethyl-sulfat“, 2007, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern.

Finotello, A.; Bara, J. E.; Camper, D.; Noble, R. D. Room-temperature ionic liquids: Temperature dependence of gas solubility selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 3453–3459.

Goto, T.; Nakata, Y.; Morita, S. Will xenon be a stranger or a friend? The cost, benefit, and future of xenon anesthesia. *Anesthesiology* 2003, 98, 1–2.

Gu, Z.; Brennecke, J. F. Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47, 339–345.

Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 1975, 14, 209–216.

Hert, D. G.; Anderson, J. L.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. Enhancement of oxygen and methane solubility in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide using carbon dioxide. *Chem. Commun.* 2005, 2603–2605.

Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Swatloski, R. P.; Broker, G. A.; Pitner, W. R.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions. *Green Chem.* 2002, 4, 407–413.

Hong, G.; Jacquemin, J.; Deetlefs, M.; Hardacre, C.; Husson, P.; Costa Gomes, M. F. Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion. *Fluid Phase Equilib.* 2007, 257, 27–34.

Hou, Y.; Baltus, R. E. Experimental measurement of the solubility and diffusivity of CO<sub>2</sub> in room-temperature ionic liquids using a transient thin-liquid-film method. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 8166–8175.

Huang, X.; Margulis, C. J.; Li, Y.; Berne, B. J. Why is the partial molar volume of CO so small when dissolved in a room temperature ionic liquid? Structure and dynamics of CO<sub>2</sub> dissolved in [Bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 17842–17851.

Jacquemin, J.; Costa Gomes, M. F.; Husson, P.; Majer, V. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 and 343 K and at pressures close to atmospheric. *J. Chem. Thermodyn.* 2006, 38, 490–502.

Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Costa Gomes, M. F. Influence of the cation on the solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion. *J. Solut. Chem.* 2007, 36, 967–979.

Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Costa Gomes, M. F. Low pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Fluid Phase Equilib.* 2006, 240, 87–95.

Jastorff, B.; Störmann, R.; Ranke, J.; Mölter, K.; Stock, F.; Oberheitmann, B.; Hoffmann, W.; Hoffmann, J.; Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Filser, J. How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chem.* 2003, 5, 136–142.

Jessop, P. G. ; Subramaniam, B. Gas-expanded liquids. *Chem. Rev.* 2007, 17, 2666–2694.

Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Paulechka, Ya. U.; Kabo, A. G.; Shymanovich, M. P.; Magee, J. W. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the condensed state. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 453–461.

Kilaru P. K.; Scovazzo P.; Correlations of Low-Pressure Carbon Dioxide and Hydrocarbon Solubilities in Imidazolium-, Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. Part 2. Using Activation Energy of Viscosity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 910-919

Kim, Y. S.; Choi, W. Y.; Jang, J. H.; Yoo, K.-P.; Lee, C. S. Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 2005, 228–229, 439–445.

Kim, Y. S.; Choi, W. Y.; Jang, J. H.; Yoo, K.-P.; Lee, C. S. Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 2005, 228–229, 439–445.

Kim, Y. S.; Jang, J. H.; Lim, B. D.; Kang, J. W.; Lee, C. S. Solubility of mixed gases containing carbon dioxide in ionic liquids: Measurements and predictions. *Fluid Phase Equilib.* 2007, 256, 70–74.

Leclerc, J.; Nieuviarts, R.; Tavernier, B.; Vallet, B.; Scherpereel, P. Xenon anaesthesia: from myth to reality. *Ann. Fr. Réanim.* 2000, 20, 70–76.



Lemmon, E. W.; McLinden, M. O.; Huber, M. L. *NIST reference fluid thermodynamic and transport properties – REFPROP*, version 7.0, U. S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program: Gaithersburg, MD, 2002.

Lemmon, E. W.; Span, R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 785–850.

Lynch III, C.; Baum, J.; Tenbrinck, R. Xenon anesthesia. *Anesthesiology* 2000, 92, 865–868.

Marx, T.; Schmidt, M.; Schirmer, U.; Reinelt, H. Xenon anaesthesia. *J. R. Soc. Med.* 2000, 93, 513–517.

Maurer, G.; Pérez-Salado Kamps, Á. Solubility of gases in ionic liquids, aqueous solutions, and mixed solvents, in: Letcher, T. M. (Ed.), *Developments and Applications in Solubility*, pp. 41–58; RSC Publishing, Cambridge, 2007.

Muldoon, M. J.; Aki, S. N. V. K.; Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 9001–9009.

Ohlin, C. A.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G. Carbon monoxide solubility in ionic liquids: determination, prediction and relevance to hydroformylation. *Chem. Commun.* 2004, 1070–1071.

Panagiotopoulos, A. Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.* 1987, 61, 813–826.

Panagiotopoulos, A. Z.; Quirke, N.; Stapleton, M.; Tildesley, D. J. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble. Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria. *Mol. Phys.* 1988, 63, 527–545.

Paulechka, Ya. U.; Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Vydrov, O. A.; Magee, J. W.; Frenkel, M. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 457–462.

Pérez-Salado Kamps, Á. „Bestimmung chemischer Gleichgewichtskonstanten von Dissoziationsreaktionen in wässrigen Lösungen aus Messungen der elektromotorischen Kraft“, 1997, Dissertation, Universität Kaiserslautern.

Pérez-Salado Kamps, Á.; Tuma, D.; Xia, J.; Maurer, G. Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 746–749.

Pitzer, K. S. Ion interaction approach: Theory and data correlation, in: Pitzer, K. S. (Ed.), *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, pp. 75–155; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1991.

Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. 1. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 268–277.

Pitzer, K. S. *Thermodynamics*, Third Edition, McGraw-Hill, New York, 1995.

Platzer, B.; Maurer, G. A generalized equation of state for pure polar and nonpolar fluids, *Fluid Phase Equilib.* 1989, 51, 223–236.

Platzer, B.; Polt, A.; Maurer, G. *The Thermodynamic Properties of Refrigerants*, Springer, Berlin, 1990.

Pomelli, C. S.; Chiappe, C.; Vidis, A.; Laurenczy, G.; Dyson, P. J. Influence of the interaction between hydrogen sulfide and ionic liquids on solubility: Experimental and theoretical investigation, *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 13014–13019.

Ren, W.; Scurto, A. M. High-pressure phase equilibria with compressed gases. *Rev. Sci. Instrum.* 2007, 78, 125104-1–125104-7.

Reyle-Hahn, M.; Rossaint, R. Xenon – A new anaesthetic gas. *Anaesthesist* 2000, 49, 869–874.

Rogers, R. D.; Seddon, K. R. (Eds.) *Ionic liquids: Industrial applications for green chemistry*, ACS Symp. Ser. 818, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.

Rogers, R. D.; Seddon, K. R. (Eds.) *Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities – Properties and Structure*, ACS Symp. Ser. 901, American Chemical Society, Washington, DC, 2005.

Rogers, R. D.; Seddon, K. R. (Eds.) *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities – Transformations and Processes*, ACS Symp. Ser. 902, American Chemical Society, Washington, DC, 2005.

Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S. (Eds.) *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 92, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.

Rumpf, B. „Untersuchungen zur Löslichkeit reagierender Gase in Wasser und salzhaltigen wässrigen Lösungen“, 1992, Dissertation, Universität Kaiserslautern.

Rumpf, B.; Maurer, G. Solubilities of hydrogen cyanide and sulfur dioxide in water at temperatures from 293.15 K to 413.15 K and pressures up to 2.5 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 1992, 81, 241–260.

Rumpf, B.; Maurer, G. An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1993, 97, 85–97.

Schmidt, R.; Wagner, W. A new form of the equation of state for pure substances and its application to oxygen. *Fluid Phase Equilib.* 1985, 19, 175–200.

Schotte, W. Solubilities near the solvent critical point. *AIChE J.* 1985, 31, 154–157.

Seddon, K. R.; Stark, A. Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol and alkylbenzenes in ionic liquids. *Green Chem.* 2002, 4, 119–123.

Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. In *Clean Solvents- Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*; M. A. Abraham and L. Moens, Eds.; ACS Symposium Series, Washington DC, 2002; Vol. 819; 34-49.

Setzmann, U.; Wagner, W. A new equation of state and tables of the thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1991, 20, 1061–1155.

Shah, J. K.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Thermodynamic properties of the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate from Monte Carlo simulation. *Green Chem.* 2002, 4, 112–118.

Shiflett, M. B.; Harmer, M. A.; Junk, C. P.; Yokozeki, A. Solubility and diffusivity of difluoromethane in room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 483–495.

Shiflett, M. B.; Kasprzak, D. J.; Junk, C. P.; Yokozeki, A. Phase behavior of carbon dioxide + [bmim][Ac] mixtures. *J. Chem. Thermodynamics* 2008, 40, 25–31.

Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. Gaseous absorption of fluoromethane, fluoroethane, and 1,1,2,2-tetrafluoroethane in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Ind. Chem. Eng. Res.* 2006, 45, 6375–6382.

Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. Hydrogen substitution effect on the solubility of perhalogenated compounds in ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>], *Fluid Phase Equilib.* 2007, 259, 210–217.

Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic Liquids: [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][BF<sub>4</sub>]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 4453–4464.

Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids. *AIChE J.* 2006, *52*, 1205–1219.

Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. Solubility of CO<sub>2</sub> in room-temperature ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111*, 2070–2074.

Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. Vapor–liquid–liquid equilibria of pentafluoroethane and ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>] mixtures studied with the volumetric method. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 14436–14443.

Shiflett, M. B.; Yokozeki, A., Vapor–liquid–liquid equilibria of hydrofluorocarbons + 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Chem. Eng. Data* 2006, *51*, 1931–1939.

Span, R.; Wagner, W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1996, *25*, 1509–1596.

Swatloski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Green Chem.* 2003, *5*, 361–363.

Tempel, D. J.; Henderson, P. B.; Brzozowski, J. R.; Pearlstein, R. M.; Cheng, H. High gas storage capacities for ionic liquids through chemical complexation. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 400–401.

Tempel, D. J.; Henderson, P. B.; Brzozowski, J. R. Reactive liquid based gas storage and delivery systems, US Patent No. 7,172,646 B2; February 6, 2007.

Theodorou, D. N., Suter, U. W. Geometrical considerations in model systems with periodic boundaries. *J. Chem. Phys.* 1985, *82*, 955–966.

Vargaftik, N. B. *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, New York, NY, 1975.

Vorholz J., „Computersimulation der Löslichkeit einiger Gase in Wasser und in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid“, Dissertation, Universität Kaiserslautern, , 2001 (Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3 Nr. 695.: VDI-Verlag, Düsseldorf, 2001).

Wagner, W.; Overhoff, U. *ThermoFluids* Version 1.0 (Build 1.0.0). Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.

Wasserscheid, P., Schulz P., Transition metal catalysis in ionic liquids, in: Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition*, pp. 369–463; Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

Wasserscheid, P.; van Hal, R.; Bösmann, A. 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate – an even “greener” ionic liquid. *Green Chem.* 2002, 4, 400–404.

Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* 1999, 99, 2071–2083.

Xia, J.; Jödecke, M.; Pérez-Salado Kamps, Á.; Maurer, G. Solubility of CO<sub>2</sub> in (CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O). *J. Chem. Eng. Data* 2005, 49, 1756–1759.

Xia, J. „Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in salzhaltigen, wässrigen Lösungen“, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998,.

Yokozeki, A.; Shiflett, M. B. Ammonia solubilities in room-temperature ionic liquids. *Ind. Chem. Eng. Res.* 2007, 46, 1605–1610.

Yokozeki, A.; Shiflett, M. B. Hydrogen purification using room-temperature ionic liquids. *Applied Energy* 2007, *84*, 351–361.

Yokozeki, A.; Shiflett, M. B. Global phase behaviors of trifluoromethane in room-temperature ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. *AIChE J.* 2006, *52*, 3952–3957.

Zaitsau, Dz. H.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A.; Paulechka, Ya. U.; Tschersich, A.; Verevkin, S. P.; Heintz, A. Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. *J. Phys. Chem. A* 2006, *110*, 7303–7306.

Zhang S.; Yuan X.; Chen Y.; Zhang X.; Solubilities of CO<sub>2</sub> in 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1,1,3,3-Tetramethylguanidium Lactate at Elevated Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 2005, *50*, 1582-1585

Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min E. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today* 2002, *74*, 157–189.





## **Lebenslauf**

Geburtsdatum: 10. Mai 1972  
Geburtsort: Polczyn-Zdrój, Polen  
Familienstand: verheiratet  
Staatsangehörigkeit: polnisch

### **Schulbildung:**

1979 - 1987 Grundschohle Nr.2 in Świdwin , Polen  
1987 - 1991 Władysław-Broniewski-Allgemeinbildende  
Oberschohle in Świdwin, Polen

### **Studium:**

1995 - 2001 Stanislaw-Staszic-Berg- und Hüttenakademie  
in Kraków, Polen  
Fakultät für Brennstoffe und Energie  
Abschluss: Dipl.-Ing.  
1997 - 2002 Technische Universität Clausthal, Deutschland  
Austauschstudent der Verfahrenstechnik

### **Berufliche Tätigkeit:**

April 2003 – März 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für  
Technische Thermodynamik der Technischen  
Universität Kaiserslautern, Prof. Dr.-Ing. habil. G.  
Maurer  
seit April 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für  
Thermodynamik der Technischen Universität  
Kaiserslautern, Prof. Dr.-Ing. habil. H. Hasse